

Katalytische Derivatisierung von Itaconsäure für die Polyestersynthese

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Martin Ciaston
aus Vandsburg / PL

1. Referent:
2. Referent:
eingereicht am:
mündliche Prüfung (Disputation) am:

Professor a. D. Dr. Klaus-Dieter Vorlop
Professor Dr. Henning Menzel
07.12.2020
20.05.2021

Druckjahr 2021

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

Martin Ciaston, Ulf Prüße, Henning Storz, *Prozess zur Synthese von Polyesterharzen mit einstellbarer Härte auf Basis von Itaconsäure*, Chemie Ingenieur Technik, 88, 9, (2016), 1230

Tagungsbeiträge:

Martin Ciaston, Ulf Prüße, Henning Storz, *Prozess zur Synthese von Polyesterharzen mit einstellbarer Härte auf Basis von Itaconsäure*, ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Aachen, 13.09.2016

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und die vielen Anregungen sowie Ideen, die bei der Durchführung dieser Arbeit sehr hilfreich waren.

Herrn Prof. Dr. Henning Menzel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Insbesondere möchte ich auch Herrn PD Dr. Ulf Prüße für die fachliche Unterstützung sowie seine Diskussionsbereitschaft und stetige Ansprechbarkeit, sowie sein Verständnis und seine Geduld danken.

Ich bedanke mich bei Dr. Henning Storz für seine fachliche Unterstützung und stetige Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank geht auch an ehemalige und aktuelle Kollegen des Thünen-Instituts für Agrartechnologie, und besonders an meine Kollegen vom Projektteam POAP Dr. Susan Krull und Dr. Jörn Oetken für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie das sehr gute Arbeitsklima.

Ganz besonders danke ich Dennis Jäger für die Unterstützung im Bereich Analytik.

Meiner Ehefrau Ewelina und meinen Kindern Pascal und Melanie danke ich für die bedingungslose Unterstützung, das entgegengebrachte Verständnis, die Geduld und stetige Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Aufgabenstellung.....	3
3.	Theoretische Grundlagen	4
3.1.	Nachwachsende Rohstoffe.....	4
3.1.1.	Stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen	4
3.1.2.	Itaconsäure	5
3.2.	Katalyse	6
3.2.1.	Heterogene Katalyse	7
3.2.2.	Katalysatorherstellung	9
3.2.3.	Mikrokinetik	11
3.2.4.	Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Hydrierung und Decarboxylierung von Itaconsäure.....	11
3.3.	Allgemeine Chemie der Polymere.....	16
3.3.1.	Allgemeines	16
3.3.2.	Polyreaktionen	17
3.3.3.	Polykondensation.....	19
3.3.4.	Radikalische Polymerisation.....	19
3.3.5.	Copolymerisationsparameter.....	20
3.3.6.	Nebenreaktionen.....	23
3.3.7.	Die Glasübergangstemperatur von Polymeren	23
3.3.8.	Charakterisierung der UP-Harze.....	24
3.3.9.	Bisherige Arbeiten zu Polyestern auf Basis von Itaconsäure	27
4.	Experimenteller Teil	36
4.1.	Katalyse	36
4.1.1.	Katalysatorherstellung	36
4.1.2.	Derivatisierungsreaktionen von Itaconsäure	38
4.2.	Synthese der Polymerbausteine und Polymere	40

4.3.	Analytik.....	41
4.3.1.	HPLC.....	41
4.3.2.	Charakterisierung der ungesättigten Polyesterharze und ihrer Bausteine.....	42
5.	Ergebnisse und Diskussion	44
5.1.	Katalytische Derivatisierung von Itaconsäure	44
5.1.1.	Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure.....	44
5.1.2.	Vorversuche zur Katalysatorentwicklung.....	44
5.1.3.	Entwicklung eines stabilen und aktiven Katalysators für die Hydrierung von Itaconsäure.....	47
5.1.3.1.	Untersuchung der Imprägnierungsmethode.....	47
5.1.4.	Optimierung der Hydrierung von Itaconsäure	52
5.1.4.1.	Einfluss der Rührgeschwindigkeit.....	53
5.1.4.2.	Einfluss der Katalysatormenge	55
5.1.4.3.	Einfluss der Konzentration der Reaktanden.....	56
5.1.4.4.	Untersuchung der Katalysatorlangzeitstabilität.....	61
5.1.5.	Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure.....	64
5.1.5.1.	pH-Abhängigkeit der Decarboxylierung von Itaconsäure	65
5.1.5.2.	Temperaturabhängigkeit der Decarboxylierung von Itaconsäure	66
5.1.5.3.	Einfluss der Lauge auf die Decarboxylierung von Itaconsäure.....	72
5.1.5.4.	Abbau der Reaktionsprodukte während der Decarboxylierung von Itaconsäure.....	73
5.1.5.5.	Einfluss von Katalysatoren auf die Decarboxylierung von Itaconsäure	74
5.1.5.6.	Decarboxylierung von Fermentationsbrühe aus einer Itaconsäureherstellung	78
5.1.5.7.	Kinetische Betrachtung der Decarboxylierung von Itaconsäure	79
5.2.	Polystersynthese von Itaconsäure und Methylbernsteinsäure mit 1,3 Propandiol.....	82
5.2.1.	Glasübergangstemperatur	83
5.2.2.	Vernetzungsdichte.....	90
5.2.3.	Copolymerisationsparameter	92
	Zusammenfassung.....	99

Ausblick	101
Literaturverzeichnis	102
Abbildungsverzeichnis	112
Tabellenverzeichnis	116
Anhang	119

1. Einleitung

Fossile Rohstoffe gelten als Fundament unserer heutigen Industrie. Die Nutzung von fossilen Rohstoffen und die damit einhergehende Umweltproblematik führen dazu, dass alternative Rohstoffquellen gefunden werden müssen. Biomasse stellt eine ressourcenschonende Alternative zu fossilen Rohstoffquellen dar. Durch die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe können Emissionen gegenüber fossiler Herstellung reduziert werden und eine nachhaltige Alternative zur erdölbasierten Produktion geschaffen werden (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) 2014).

Die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen zur Herstellung von Grundbausteinen für hochwertige biobasierte Chemikalien hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Neben der Herstellung von Alkoholen, Fetten und Ölen findet die Herstellung von organischen Säuren aus nachwachsenden Rohstoffen besondere Beachtung (M. Sauer, D. Porro et al. 2008, J. Becker, A. Lange et al. 2015). Organische Säuren können u.a. als Ausgangsmaterial für chemische Umsetzungen oder als Polymerbaustein verwendet werden (J. Becker, A. Lange et al. 2015).

Itaconsäure ist eine ungesättigte Dicarbonsäure und wurde als eine der biobasierten Chemikalien mit großem Potential zur Herstellung von Grund- und Spezialchemikalien bezeichnet (G. Petersen T. Werpy 2004). Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Verwendung als Monomer in der Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen (T. Willke and K. D. Vorlop 2001). Die geringere Toxizität von Itaconsäure im Vergleich zu Acrylsäure und Methacrylsäure hat zur Folge, dass Itaconsäure als Comonomer im Lebensmittelverpackungsbereich zugelassen ist (Christine Rüdiger 2000). Die Eigenschaften der ungesättigten Polyesterharze auf Basis von Itaconsäure können u.a. durch Variation der Polymerbausteine verändert werden (Devin G. Barrett, Timothy J. Merkel et al. 2010, S. H. Gao, R. G. Wang et al. 2016). Durch Verwendung von gesättigten Dicarbonsäuren kann die Doppelbindungsichte beeinflusst werden und so gewünschte Eigenschaften von Polymeren eingestellt werden (S. Rana and R. Fangueiro 2016). Methylbernsteinsäure ist eine gesättigte Dicarbonsäure und kann durch Hydrierung aus Itaconsäure erhalten werden. Methylbernsteinsäure kann in Polykondensationsreaktionen als Monomerkomponente verwendet werden (Akinori Takasu, Yoshitaka Iio et al. 2005), und findet Anwendung in Beschichtungsmitteln (J. Heimann S. Garnier, D. Mijolovic, Z. J. Szarka 2012). Weitere sehr wichtige Komponenten zur Polyestersynthese sind Methacrylsäure und Methylmethacrylat. Methacrylsäure kann durch Decarboxylierung von Itaconsäure biobasiert hergestellt, (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994) und anschließend in Methylmethacrylat überführt werden. Häufig ist für diese Art von Reaktionen die Verwendung von Katalysatoren unabdingbar.

Die Verwendung von Katalysatoren ist eine Schlüsseltechnologie für eine Vielzahl von chemischen Reaktionen. Durch die Katalyse ist es möglich eine Reaktion zu beschleunigen oder zu einem bestimmten Produkt zu steuern. Dies führt dazu, dass über 90 % aller industriellen Prozesse katalytisch durchgeführt werden (Jens Hagen 2015). Für einen Großteil der Reaktionen werden dabei heterogene Katalysatoren benutzt.

2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Herstellung von Itaconsäurederivaten und deren Einsatz in der Polyestersynthese. Bei der Herstellung von Itaconsäurederivaten sollen die Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure und die Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure untersucht werden. In Anlehnung an die Decarboxylierung von Fettsäuren (Päivi Mäki-Arvela, Iva Kubickova et al. 2007, Jeremy G. Immer, M. Jason Kelly et al. 2010, Hyun-Seog Roh, Ic-Hwan Eum et al. 2011, Jianghua Wu, Juanjuan Shi et al. 2016) sollen Metallträgerkatalysatoren zur Decarboxylierung von Itaconsäure angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeiten sollen aktive und selektive heterogene Katalysatoren für die katalytische Derivatisierung von Itaconsäure entwickelt und angewendet werden. Zur Untersuchung der optimalen Versuchsbedingungen, sollen Prozessparameter wie Temperatur, Druck, Rührgeschwindigkeit, Katalysatorkonzentration, pH-Wert und Konzentration der Reaktanden variiert werden.

Die hergestellten Derivate sollen in der Polyestersynthese angewendet, und so neuartige Polyesterharze entwickelt werden. Hierbei sollen die Eigenschaften der Polyesterharze gezielt verändert, und neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Hierzu soll die Formulierung der Polyesterharze mit Reaktivverdünnern auf Basis von Itaconsäure als Ersatz von styrolbasierten Reaktivverdünnern untersucht werden. Die entwickelten Polyesterharze sollen ausgehärtet und charakterisiert werden. Hierzu sollen die thermo-mechanischen Eigenschaften der Duomere ermittelt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen diskutiert werden.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Nachwachsende Rohstoffe

3.1.1. Stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen

Der Übergang von einer auf fossilen Rohstoffen basierenden Industrie zu einer nachhaltigen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in der Industrie stellt eine wichtige Umstrukturierung für Mensch und Umwelt dar. Für diese Umstrukturierung werden zwei Möglichkeiten genannt. Zum einen der Einsatz von aus Biomasse erzeugten biobasierten Grundchemikalien in bestehenden Wertschöpfungsketten (siehe Abbildung 1). Dabei kann auf bestehende Infrastrukturen und Märkte zurückgegriffen werden.

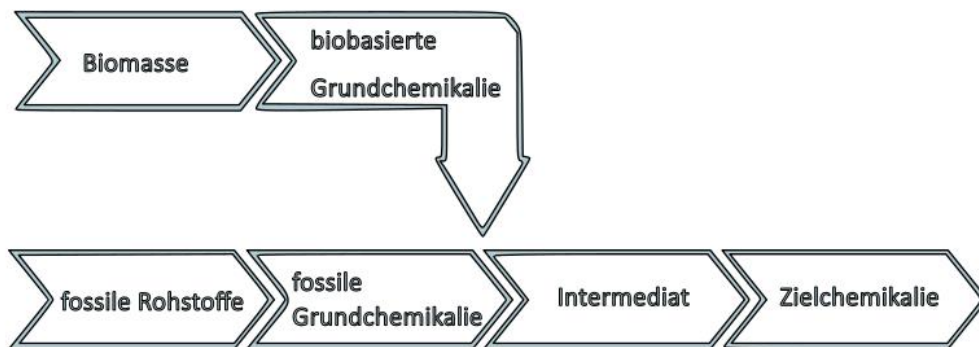


Abbildung 1: Einsatz von Biomasse in bestehenden Wertschöpfungsketten (P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen et al. 2011)

Zum anderen die Aufstellung von neuen Wertschöpfungsketten aus Biomasse mit neuen Zielchemikalien als Produkt. Diese erfordern jedoch neue Infrastrukturen und neue Märkte.

Trotz dieser Herausforderungen in der Umstrukturierung finden nachwachsende Rohstoffe neben der energetischen Nutzung immer mehr Anwendungen in der stofflichen Nutzung. Dabei können nachwachsende Rohstoffe zum einem chemisch, wie z.B. bei der Herstellung von Chemikalien oder biobasierten Kunststoffen, zum anderen direkt stofflich genutzt werden, wie z.B. bei Verwendung von Fasern in der Papier- und Pappherstellung (Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) 2014). Die chemische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen umfasst oft den Gebrauch von Zuckern. Zucker und verzuckerte Stärke sind die bedeutendsten Rohstoffe für industrielle Fermentationsprozesse und werden in fermentativen Prozessen zur Herstellung von pharmazeutischen und chemischen Produkten verwendet (Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) 2014). Eine dieser aus Zucker herstellbaren organischen Säuren ist Itaconsäure.

3.1.2. Itaconsäure

Itaconsäure (IA) wurde 1837 von Baup als Produkt der Destillation von Citronensäure zum ersten Mal beschrieben (Baup 1837). Die Itaconsäure ist eine einfach ungesättigte C5-Dicarbonsäure und liegt unter Normalbedingungen als weißes kristallines Pulver vor. Die Eigenschaften sind in Abbildung 2 zusammengefasst.

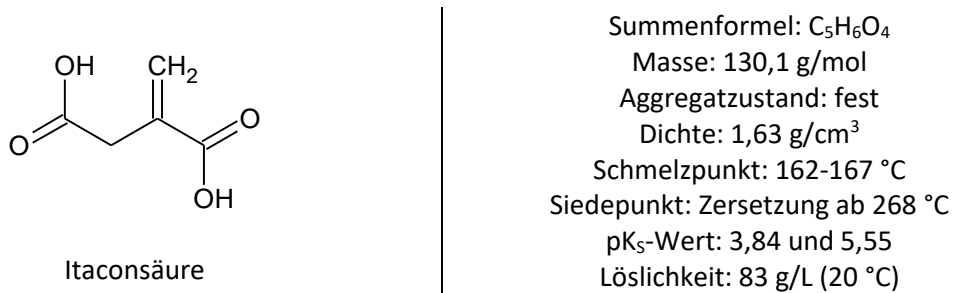


Abbildung 2: Strukturformel und Eigenschaften von Itaconsäure (T. Willke and K. D. Vorlop 2001)

Bei erhöhten Temperaturen und stark basischen Bedingungen findet Isomerisierung zu Citraconsäure (CCA) und Mesaconsäure (MCA) statt (Abbildung 3). In sauren, neutralen oder schwach basischen Bedingungen ist Itaconsäure bei Raumtemperatur stabil.

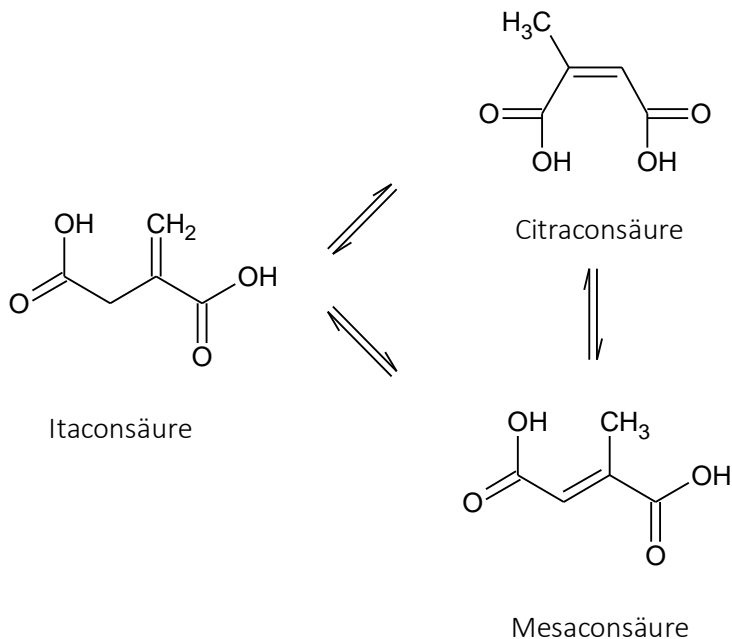


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Isomerisierung von Itaconsäure zu MESAcon- und Citraconsäure

Itaconsäure ist eine Dicarbonsäure mit zwei unterschiedlichen pK_S-Werten. In wässriger Lösung hängt der Dissoziationsgrad stark vom pH-Wert ab. Unterhalb eines pH-Wertes von pH 2 liegt Itaconsäure vor allem undissoziiert vor. Oberhalb eines pH-Wertes von pH 7 liegt Itaconsäure vornehmlich zweifach dissoziiert vor. Zwischen diesen pH-Werten liegen die undissoziierte, einfach dissoziierte und zweifach dissoziierte Form der Itaconsäure nebeneinander vor (Abbildung 4).

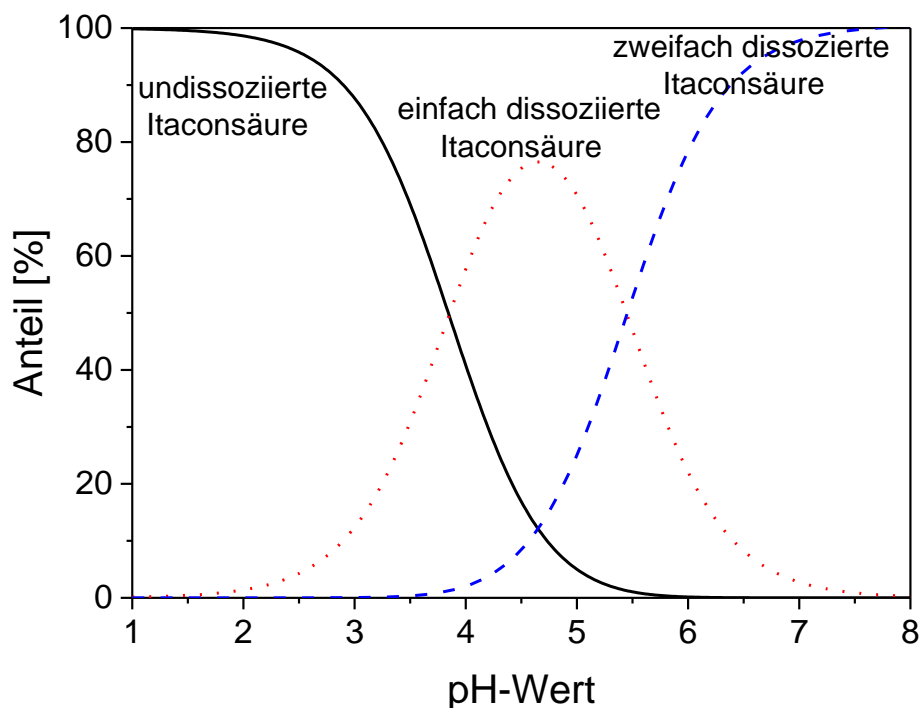


Abbildung 4: Berechnete Anteile der Dissoziationsstufen von Itaconsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert erstellt nach (Mojmir Rychtera and D. A. John Wase 1981)

Aufgrund ihrer Struktur bietet Itaconsäure vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in der Polymer- und Synthesechemie. Die partiell strukturelle Ähnlichkeit zu Acrylsäure und Methacrylsäure führten zu einer Vielzahl an Publikationen auf dem Gebiet der Substitution dieser Säuren (vgl. Abschnitt 3.3.9).

3.2. Katalyse

Bereits 1835 wurde der Begriff Katalyse durch J. J. Berzelius geprägt (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006). Ende des 19. Jahrhunderts führte Ostwald die bis heute gültige Beschreibung eines Katalysators ein: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006). Die Bedeutung der Katalyse ist enorm. Mehr als 90 % der chemischen Prozesse werden heutzutage mit katalytischen Verfahren durchgeführt. Dabei wird zwischen heterogener Katalyse, bei der die Reaktanden und der Katalysator in unterschiedlichen Phasen vorliegen, und homogener Katalyse, bei der Reaktanden und Katalysator in gleicher Phase vorliegen, unterschieden. Die Funktion eines Katalysators beruht auf der Herabsetzung der Aktivierungsenergie einer Reaktion gegenüber der nicht katalysierten Reaktion (Abbildung 5).

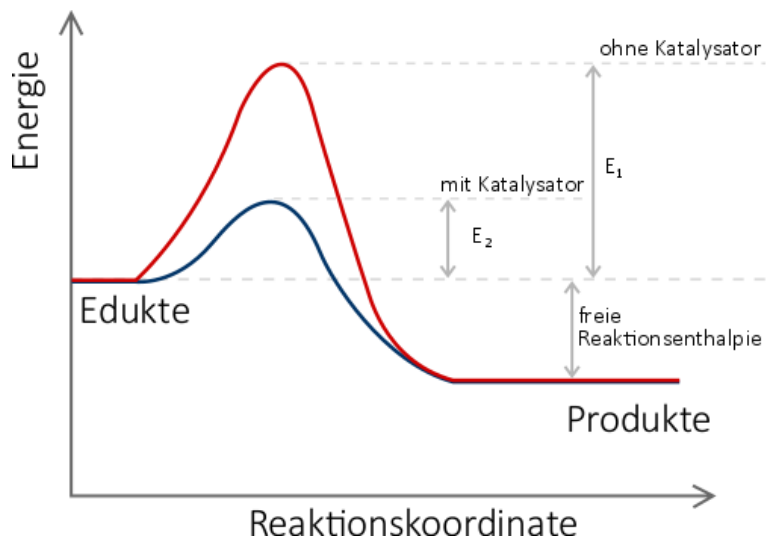


Abbildung 5: Energiediagramm bei Reaktion mit und ohne Katalysator. (Matthias M. 2008)

Wie stark ein Katalysator eine Reaktion beschleunigt, wird mit der Aktivität angegeben. Während der Reaktion vermag ein Katalysator eine spezifische Reaktion unter mehreren möglichen selektiv zu beschleunigen. Diese Eigenschaft wird Selektivität genannt und wird immer auf ein bestimmtes Produkt bezogen (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006).

Katalysatoren können, obwohl sie in einer Reaktion theoretisch nicht verbraucht werden, unter Reaktionsbedingungen irreversible Veränderungen erfahren und an Aktivität verlieren (Jens Hagen 2006). Die sogenannte Katalysatorstandzeit gibt an, wie lange ein Katalysator wirtschaftlich relevante Aktivität und Selektivität zu dem gewünschten Produkt zeigt (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006).

3.2.1. Heterogene Katalyse

Katalysatoren werden in homogene und heterogene Katalysatoren unterteilt. Die meisten homogen katalysierten Reaktionen werden in flüssiger Phase durchgeführt, während heterogen katalysierte Reaktionen oft einen Feststoff als Katalysator beinhalten, der von einem Gas oder einer Flüssigkeit umströmt wird. Die größten Vorteile der heterogenen Katalyse im Vergleich zur homogenen Katalyse bestehen in der einfachen sowie kostengünstigen Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators. Vorteile der homogenen Katalyse sind im Vergleich zur heterogenen Katalyse eine höhere Konzentration der aktiven Zentren in der Reaktionsphase und somit eine höhere Aktivität des Katalysators.

In heterogen katalysierten Reaktionen spielen Stoffübergänge zwischen den Phasen eine entscheidende Rolle und können jeweils limitierend wirken. In mehrphasigen Systemen wird zwischen innerem und äußerem Stofftransport unterschieden. In einem dreiphasigen System, bestehend aus einem Gas, einer Flüssigkeit und dem Feststoffkatalysator beschreibt der äußere Stofftransport den Übergang zwischen Gas- und flüssiger Phase und der innere Stofftransport die Transportvorgänge innerhalb des Katalysators (vgl. Abbildung 6 und Abbildung 7). Dabei kann der

Stofftransport senkrecht zur Phasengrenzfläche nur durch Diffusion erfolgen und wird durch die Stoffübergangskoeffizienten β mathematisch erfasst. Die Dicke des Grenzfilms δ ist experimentell nicht zugänglich.

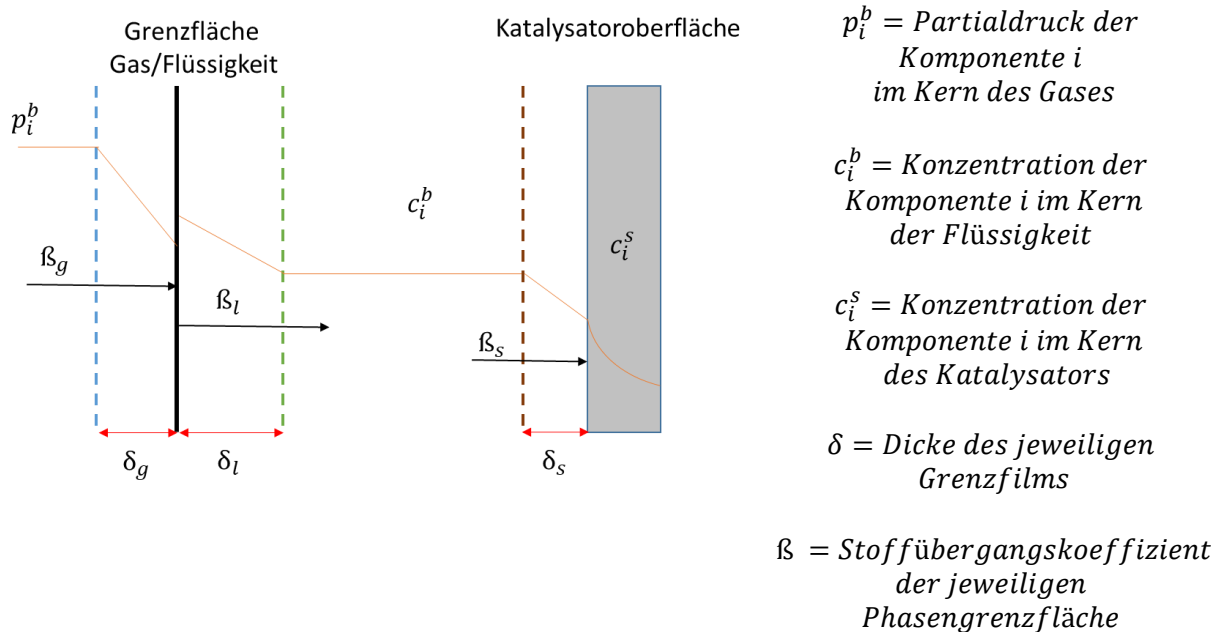
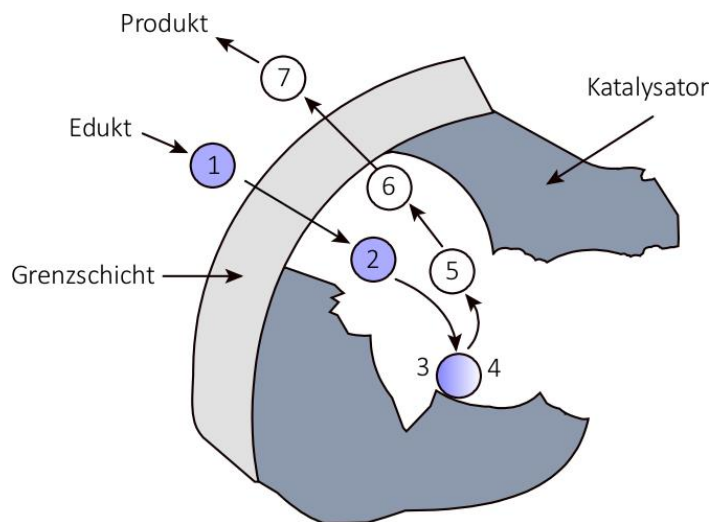


Abbildung 6: Konzentrationsverlauf der Komponente i im Dreiphasensystem

Die eigentliche heterogen katalysierte Reaktion läuft maßgeblich an den aktiven Zentren des Katalysators ab. Der Reaktion an der Katalysatoroberfläche geht der innere Stofftransport voraus. Dabei spielen Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsprozesse eine Rolle. Die einzelnen Teilschritte sind in Abbildung 7 dargestellt (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006, Jens Hagen 2015).



1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zwischen Fluid und Katalysator (Filmdiffusion)

2. Diffusion der Edukte durch die Poren in das Innere des Katalysatorkorns (Porendiffusion)

3. Adsorption der Edukte an aktive Zentren der inneren Oberfläche

4. Chemische Reaktion im adsorbierten Zustand

5. Desorption der Produkte von der inneren Oberfläche

6. Diffusion der Produkte durch die Poren an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns (Porendiffusion)

7. Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht des Katalysatorkorns (Filmdiffusion)

Abbildung 7: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte am Katalysatorkorn (Roland Mattern 2010)

Die einzelnen Teilschritte sind für den Ablauf der Reaktion von großer Bedeutung und jeder dieser Teilschritte kann für die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion limitierend sein. Schnelle Rührung des Reaktionsgemisches reduziert eine Limitierung durch Filmdiffusion (Schritte 1 und 7), da die Grenzschichtdicke verkleinert wird. Durch Verringerung der Korngröße der Katalysatorpartikel wird einer Limitierung der Porendiffusion (Schritte 2 und 6) entgegengewirkt.

Heterogene Katalysatoren können als poröse oder nichtporöse Katalysatoren verwendet werden. Poröse Katalysatoren haben aufgrund ihrer inneren Oberfläche eine um mehrere Größenordnungen größere spezifische Oberfläche als nichtporöse Katalysatoren. Poröse Feststoffkatalysatoren können als Vollkatalysator oder als Trägerkatalysator eingesetzt werden. Vollkatalysatoren bestehen vollständig aus der Aktivkomponente. Trägerkatalysatoren bestehen aus einem porösen Feststoff auf dem eine Aktivkomponente, z. B. ein Edelmetall fein verteilt in den Poren, aufgetragen ist. Dabei kann sich das poröse Trägermaterial in der katalytischen Reaktion völlig inert verhalten oder die Reaktion stark beeinflussen.

3.2.2. Katalysatorherstellung

Die Herstellung eines Katalysators besteht aus mehreren Teilschritten in denen geringe Veränderungen der Syntheseprozedur Einwirkungen auf die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators haben können. Die klassischen Herstellungsmethoden werden als Imprägnierungs- und Fällungsmethoden beschrieben (Carlo Perego and Pierluigi Villa 1997). Bei der Fällungsmethode führt

die Vermischung von geeigneten Reagenzien zur Ausfällung eines Feststoffs aus einer Lösung. Dieser wird anschließend in die aktive Katalysatorspezies überführt. Bei der Imprägnierungsmethode wird ein Feststoff als Trägermaterial verwendet und die Aktivkomponente aufgebracht. Dabei kann diese Herstellungsmethode in einem Überschuss an Lösungsmittel durchgeführt werden (Nassimprägnierung), oder dem Katalysatorträger ein bestimmtes Lösungsmittelvolumen, das dem Porenvolumen des Katalysatorträgers entspricht, hinzugegeben werden (incipient wetness IW). Die Bildung der Aktivkomponente kann bei der Nassimprägnierung in situ mit einem Reduktionsmittel wie z.B. Natriumborhydrid durchgeführt werden. Bei der IW-Methode geschieht dies in der Regel nach dem Trocknen des Katalysators in einem Wasserstoffstrom bei erhöhten Temperaturen. In Abbildung 8 sind die in dieser Arbeit verwendeten Methoden schematisch dargestellt.

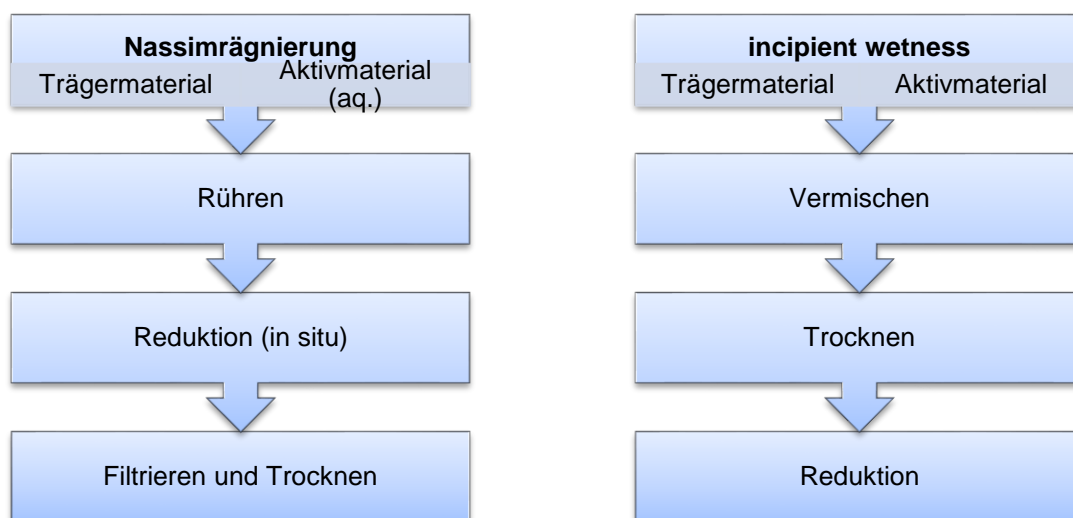


Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungsmethoden zur Katalysatorherstellung

Der Stofftransport in die Poren des Trägermaterials geschieht bei der Nassimprägnierung durch Diffusion und bei der IW-Methode durch Kapillarkräfte, was bei der Nassimprägnierung zu langen Imprägnierungszeiten führen kann, und daher die Nassimprägnierung bei industriellen Prozessen kaum Anwendung findet. Bei der Auftragung der Metalle spielen Ladungen der Metallsalze und der Oberfläche eines Trägermaterials für die Haftung der Metalle an der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Jolivet beschreibt den isoelektrischen Punkt als den Ladungsnullpunkt eines Materials; an diesem Punkt sind die positiven und negativen Ladungen in gleicher Menge vertreten (J.-P. Jolivet 2000). Er beschreibt in diesem Zusammenhang Oberflächen eines Materials als frei von Ladungen und nennt diesen Zustand „point of zero charge“ (PZC). In wässrigen Lösungen stellen Wasserstoff- und Hydroxylionen die Ladungsträger des Systems dar, und der PZC einer Substanz, z.B. eines Metalloxids, ist pH-abhängig. Für den Fall, dass der pH-Wert kleiner ist als der PZC, werden mehr Hydroxylgruppen protoniert und die Oberflächenladung des Metalloxids ist positiv. Bei pH-Werten über dem PZC werden mehr Hydroxylgruppen deprotoniert und die Oberfläche des Metalloxids ist

negativ (vgl. Abbildung 9 links). Bei der Herstellung von geträgerten Edelmetallkatalysatoren ist die Einstellung des pH-Wertes ein wichtiges Kriterium für eine starke Bindung des Edelmetallkomplexes an die Oberfläche des Trägers (Guido Mul and J. A. Moulijn 2005). Die Verteilung und Größe der Metallpartikel auf dem Trägermaterial und die resultierende Aktivität des Katalysators hängen von den Herstellungsbedingungen ab. Bei pH-Werten die unterhalb des PZC liegen, werden aufgrund der positiven Oberflächenladung des Metalloxids, negativ geladene Komplexe an der Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert. Bei pH-Werten oberhalb des PZC werden bevorzugt positiv geladene Komplexe adsorbiert (Abbildung 9).

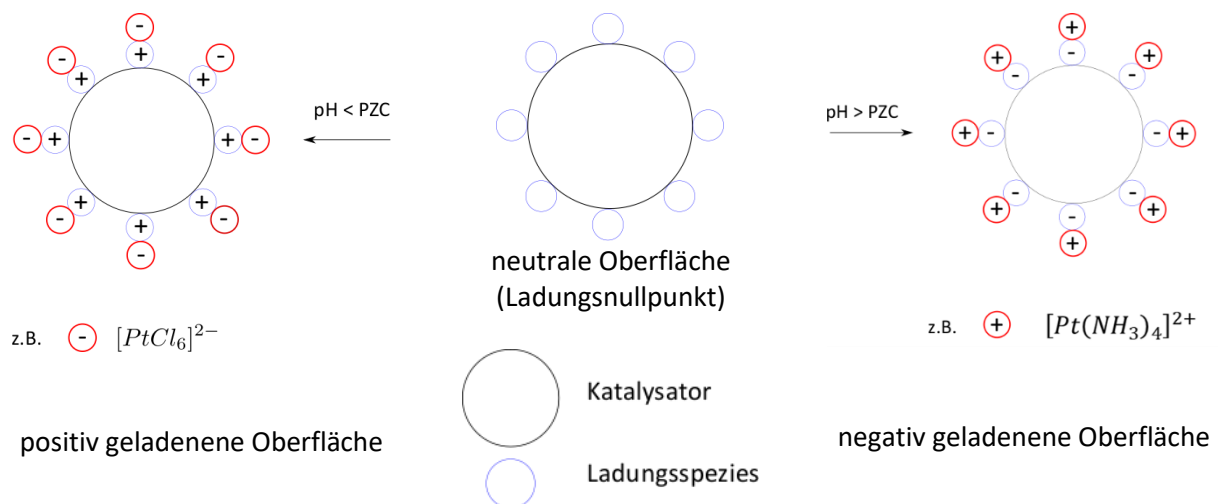


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Oberflächenladungen in Abhängigkeit der pH- Veränderung (Ulf Prüße 2004)

3.2.3. Mikrokinetik

Für eine ganzheitliche kinetische Beschreibung einer katalytischen Reaktion müssen alle oben genannten Vorgänge (Diffusion, Adsorption und Reaktion) betrachtet werden. Nicht immer sind die Reaktionsmechanismen an der Katalysatoroberfläche bekannt. Daher wird die Mikrokinetik heterogen katalysierter Reaktionen mit Potenzansätzen und hyperbolischen Ansätzen beschrieben, mit denen der zeitliche Ablauf der Reaktion erfasst wird, ohne dass die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche bekannt sind (Manfred Baerns, Arno Behr et al. 2006).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Arrhenius-Beziehung wiedergegeben:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (1)$$

3.2.4. Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Hydrierung und Decarboxylierung von Itaconsäure

Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure

Die Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure stellt eine wichtige Möglichkeit zur Derivatisierung von Itaconsäure dar (Abbildung 10).

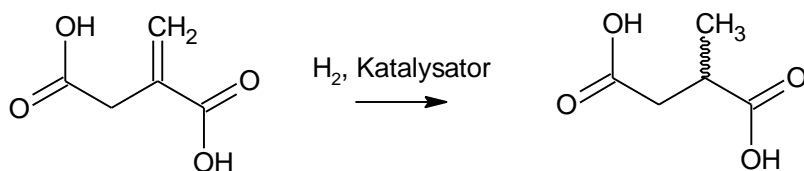


Abbildung 10: Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure

In der Regel werden Hydrierungsreaktionen mit erhöhtem Wasserstoffdruck, erhöhter Temperatur und einem (Edel-)Metallkatalysator durchgeführt. Erste katalytische Hydrierungen von Itaconsäure gehen bis auf 1909 auf die Versuche von Fokin zurück (S. Fokin 1909). Fokin verwendete Rohplatin zur Hydrierung von 1 g Itaconsäure und konnte nach 80 Minuten eine Wasserstoffaufnahme von 330 ccm beobachten.

Baker et al. führten 1952 die Hydrierung von 100 g Monomethylitaconat in Methanol mit einem 10 wt.-% Pd-Katalysator auf Aktivkohle bei einem Wasserstoffdruck von 2-3 bar innerhalb von 90 Minuten aus.

Die heterogen katalysierte Hydrierung von Itaconsäure wurde in einigen Beispielen als Modellreaktion für die Untersuchung von Reaktoren verwendet (Adrian P. Boyes, Arshad Chughtai et al. 1995, Xiao-Xiong Lu, A. P. Boyes et al. 1996, J. M. Winterbottom, Z. Khan et al. 1999).

Versuche zur enantioselektiven Hydrierung von Itaconsäure mit homogenen und immobilisierten Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren wurden ebenfalls berichtet (Agota Bucsa, József Bakos et al. 1997, Faina Gelman, David Avnir et al. 1999, Frank M A Geilen, Barthel Engendahl et al. 2010, I. Volovych, M. Schwarze et al. 2013). Die Herstellung solcher Katalysatoren ist in der Regel kompliziert und das Recycling und die Wiederverwendung schwierig (Hong-Wen Liu, Fei Xin et al. 2002).

Liu et al. synthetisierten einen Methylcellulose- Oxalsäure-Platinkomplex auf Silica und verwendeten diesen als Katalysator in der Hydrierung von Itaconsäure. Sie konnten unter Raumtemperatur und Atmosphärendruck (S)-(-)-Methylbernsteinsäure mit einer optischen Reinheit von 90 % gewinnen. Der Katalysator wies jedoch keine Langzeitstabilität auf.

Untersuchungen zur Hydrierung der Carbonylgruppen und der C-C-Doppelbindung von Itaconsäure zur Synthese von 3-Methyltetrahydrofuran, 2-Methylbutandiol, 2-Methyl- γ -butyrolacton und 3-Methyl- γ -butyrolacton wurden ebenfalls durchgeführt (Frank M A Geilen, Barthel Engendahl et al. 2010, Ana Primo, Patricia Concepcion et al. 2011, S. Li, X. C. Wang et al. 2015, Xiaoran Liu, Xicheng Wang et al. 2016).

Huang et al. entwickelten einen säureresistenten Ru-Katalysator für die Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure (Qianqian Huang, Weiqiang Yu et al. 2015). Sie hydrierten 20 g einer 5 % Itaconsäurelösung mit 2 g eines 5 % Rutheniumkatalysators bei Wasserstoffdrücken von 30 bar und Temperaturen von 100°C. Sie konnten Itaconsäureumsätze und Selektivitäten von 99 % innerhalb von einer Stunde erreichen.

Einen anderen Ansatz zur Hydrierung haben Holzhäuser et al. 2017 verfolgt (F. Joschka Holzhäuser, Jens Artz et al. 2017). Sie hydrierten eine Fermentationsbrühe aus einer Itaconsäure-Fermentation um Methylbernsteinsäure zu gewinnen. Mit Standard-chemokatalytischen Verfahren bei 70 °C und 10 bar Wasserstoffdruck konnte kein Erfolg bei der Hydrierung der Fermentationsbrühe erzielt werden. Ein elektrokatalytisches Verfahren mit Pb- und Ni-Elektroden führte bei Raumtemperatur nach einer Stunde zu 98 % Umsatz von 1,187 g reiner Itaconsäure. Bei Verwendung von Fermentationsbrühe konnte ein Umsatz von 93 % erreicht werden.

Ein interessanter Ansatz zur Synthese von Methylbernsteinsäure wurde von Verduyck und De Vos 2017 verfolgt (Jasper Verduyck and Dirk E. De Vos 2017). Sie untersuchten die gleichzeitige Dehydratation, Decarboxylierung und Hydrierung von 2 mL einer 0,1 mol/L Citronensäure in Wasser zu Methylbernsteinsäure. Mit den Katalysatoren 4 mol% Pd/BaSO₄ und 4 bar Wasserstoffdruck und 0,5 mol% Pd/C und 8 bar Wasserstoffdruck konnten Sie bei 225 °C nach 40 Minuten Reaktionszeit Ausbeuten von 84 % und 86 % erreichen. Die Isolierung von Methylbernsteinsäure aus der Fermentationsbrühe wird in den oben genannten Artikeln nicht erwähnt. Es ist aber wegen der größeren Löslichkeit von Methylbernsteinsäure mit einer weitaus geringeren Effektivität als bei der Isolierung von Itaconsäure zu rechnen.

Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure

Die Defunktionalisierung von nachwachsenden Rohstoffen in Form von Deoxygenierung stellt ein wichtiges Aufgabengebiet der nachhaltigen biobasierten Industrie dar (G. J. S. Dawes, E. L. Scott et al. 2015). Dabei ist die Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure (Abbildung 11) eine sehr interessante Möglichkeit zur Herstellung biobasierter Methacrylsäure.

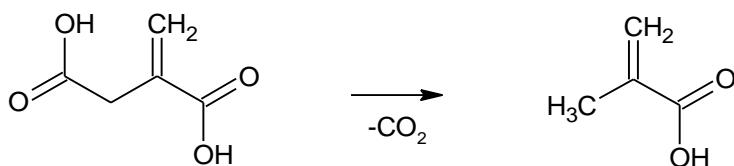


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure

Die Isomerisierung von Itaconsäure bei erhöhter Temperatur wurde von Linstead und Mann (Reginald Patrick Linstead and Jason Thomas William Mann 1931) beschrieben (vgl. Abbildung 3) und muss bei der Reaktionsführung berücksichtigt werden, da weitere Nebenprodukte wie z.B. Crotonsäure entstehen können (Abbildung 12). Zusätzlich können bei hydrothermalen Bedingungen weitere unerwünschte Reaktionen durch Hydratation auftreten, so dass ein komplexes Reaktionsschema resultiert (vgl. Abbildung 12). Aus Abbildung 12 ist zu erkennen, dass die intramolekulare Kondensation von Itaconsäure zu dem Lacton Paraconsäure ebenfalls möglich ist. Diese tritt jedoch erst bei erhöhten Drücken (500 MPa) verstärkt auf (G. D. Cody, N. Z. Boctor et al. 2001).

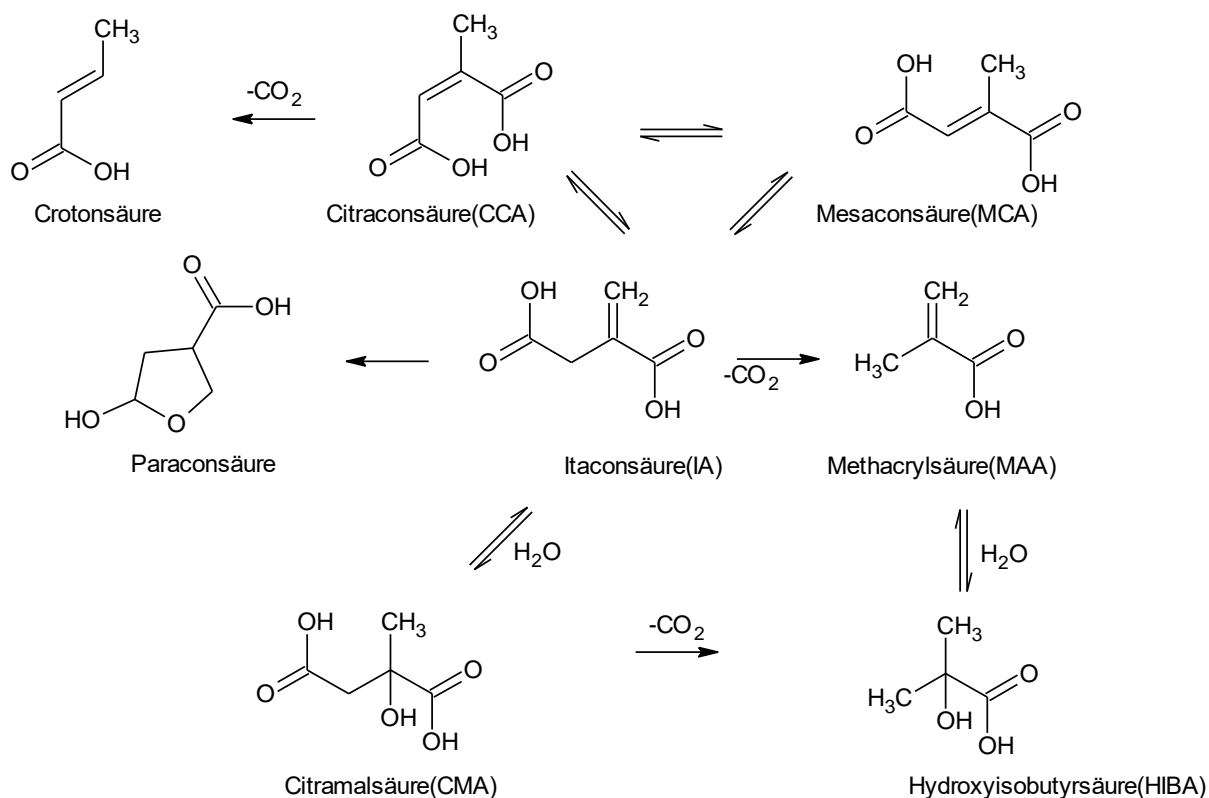


Abbildung 12: Reaktionsschema von Itaconsäure bei hydrothermalen Bedingungen (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994)

In dem Zusammenhang der Isomerisierung von Itaconsäure sind die Untersuchungen zur thermischen Behandlung von Citraconsäure von Sakai von Bedeutung (M. Sakai 1976). Sakai untersuchte 1976 die Isomerisierung von Citraconsäure bei Temperaturen von 140 bis 200 °C und einer Reaktionszeit von bis zu 22 Stunden. Er stellte verschiedene Produktzusammensetzungen je nach Anfangsbedingungen fest und konnte Mechanismen für die Bildung von Mesaconsäure bei höheren pH-Werten vorschlagen. Carlsson et al. untersuchten die Decarboxylierung von Citronensäure zu Itaconsäure und weiter zu Methacrylsäure in nahe-kritischen und überkritischen wässrigen Lösungen (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994). Sie führten Untersuchungen bei 220-400 °C und Drücken bis zu 34,5 MPa in einem Rohrreaktor mit Variation des pH-Wertes, mithilfe von Natronlauge (NaOH) und Schwefelsäure durch. Sie konnten zeigen, dass die Decarboxylierung von Citronensäure bei 250 °C mit einer Selektivität zu Itacon- und Citraconsäure von 90 % abläuft. Erhöhte Temperaturen von 360 °C führten zur Decarboxylierung von Itaconsäure bis zu einer maximalen Selektivität zu Methacrylsäure von 70 %. Die Selektivität hing stark vom pH-Wert und von der Temperatur ab. Ein niedriger pH-Wert steigerte die Menge der Nebenprodukte, wobei ein hoher pH-Wert die Decarboxylierung unterdrückte. Die Steigerung der Temperatur führte dazu, dass Nebenreaktionen verstärkt auftreten, und Essigsäure, Brenztraubensäure, Aceton und Acetaldehyd verstärkt gebildet wurden. Cody et al. untersuchten 2001 u. a. die Zersetzung von Citronensäure unter hydrothermalen Bedingungen und Zusatz von FeS und NiS (G. D. Cody, N. Z.

Boctor et al. 2001). Bei Temperaturen von 200 °C und Reaktionszeiten von 2 Stunden haben die Autoren die pH-Abhängigkeit, Druckabhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktanden während der Decarboxylierung untersucht. Neben der Decarboxylierung wurde Hydrierung zu Methylbernsteinsäure bei Verwendung von FeS beobachtet. Li und Brill führten 2001 kinetische Untersuchungen am System Itaconsäure in wässriger Lösung durch (Jun Li and Thomas B. Brill 2001). Bei Temperaturen zwischen 280-330 °C und pH-Werten von pH (25 °C) 0,8-5,75 stellten Sie mit mechanistischen Betrachtungen dar, warum das Monoanion der Itaconsäure schneller decarboxyliert als die anderen Ionenformen.

Lansing et al. führten 2017 die Decarboxylierung von Itaconsäure unter Verwendung von homogenen Ruthenium- und Mangankatalysatoren, bei Temperaturen von 200-225 °C und Drücken von <30 bar ohne den Einsatz von Laugen durch (James C. Lansing, Rex E. Murray et al. 2017). Sie gaben Selektivitäten von bis zu 95 % und Ausbeuten von 40 % an. Die Abtrennung des homogenen Katalysators von der Reaktionslösung wurde nicht untersucht.

Thakur et al. (2019) führten die katalysierte hydrothermale Decarboxylierung von Itaconsäure in Anwesenheit von Aminbasen (Dimethylamin und Trimethylamin) mit Co(II)-Katalysatoren ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bei 160 °C durch. Ein weiteres Produkt ihrer Arbeiten waren metallorganische Gerüstverbindungen. Sie gaben Selektivitäten zu MAA von >95 % und Ausbeuten von 88-93 % MAA innerhalb einer Reaktionszeit von 48 Stunden an. Als Mechanismus wurde die Deprotonierung von Itaconsäure und Bildung eines Co(II)-Komplexes genannt. Unter Abspaltung von MAA wurde die Bildung von Metallorganische Gerüstverbindung beobachtet. Weitere Untersuchungen in dieser Veröffentlichung konzentrieren sich jedoch auf die metallorganischen Gerüstverbindungen, ihre Struktur, Morphologie und deren Fluoreszenzeigenschaften für den Einsatz als Kationensensoren.

Decarboxylierung mit heterogenen Edelmetallkatalysatoren

Geträgerte Edelmetallkatalysatoren haben sich als effektive Katalysatoren bei der Decarboxylierung von Fettsäuren gezeigt. Sowohl Palladium als auch Platin geträgert auf Aktivkohle oder Alumina konnten erfolgreich in Decarboxylierungsreaktionen eingesetzt werden. Dabei wurden je nach verwendetem Träger und Katalysator sowohl Decarboxylierung (Stefan A. W. Hollak, Johannes H. Bitter et al. 2012), Decarbonylierung als auch Kreuzkupplungsreaktionen zu Ketonen (Juan Carlos Serrano-Ruiz, Dong Wang et al. 2010) beobachtet. Dabei kann durch eine geringe Zugabe von Wasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit der Deoxygenierung gesteigert werden, da auch konkurrierende Decarbonylierung eintritt (Irina Simakova, Olga Simakova et al. 2010). Weitere Erhöhung führt jedoch zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten, da die Decarbonylierung verstärkt stattfindet und die aktiven Zentren des Palladiums durch Kohlenstoffmonoxid belegt werden. Die Decarboxylierung von Palmitinsäure und Oleinsäure in Wasser ohne Zugabe von Wasserstoff konnte von Fu et al. 2011 mit Pt/C als Katalysator bei 330 °C erfolgreich durchgeführt werden (Jie Fu, Fan Shi

et al. 2011). Matsubara et al. führten die Deoxygenierung von Carbonsäuren unter hydrothermalen Bedingungen bei 250 °C und 40-50 bar mit 5 mol% eines 10 wt.-% Pd/C in D₂O durch (Seijiro Matsubara, Yutaka Yokota et al. 2004). Die in der Literatur zu findenden Ergebnisse zur Decarboxylierung von Fettsäuren führen zu einem zuversichtlichen Ausblick bei Verwendung von Edelmetallkatalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure. Eine Veröffentlichung zur Verwendung von Edelmetallkatalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure wurde 2014 von Le Nôtre et al. publiziert (J. Le Nôtre, S. C. M. W. V. Dijk et al. 2014). Sie konnten bei Verwendung eines Pt/Al₂O₃ Katalysators und einer Reaktionstemperatur von 250 °C Selektivitäten zu Methacrylsäure von 84 % bei Gesamtsäureumsätzen von 80 % innerhalb von einer Stunde erreichen. Die Autoren haben die Isomerisierungsprodukte von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure in die Berechnung der Umsätze und Selektivitäten zu Methacrylsäure verwendet, da sie postuliert haben, dass die Decarboxylierung der Isomerisierungsprodukte in gleichem Maß wie Itaconsäure stattfindet. Dies widerspricht jedoch den Aussagen in der veröffentlichten Literatur von Li und Brill, Carlsson et al. und Cody et al. in denen die Decarboxylierung nur von Itaconsäure ausgeht. In einem späteren Review der Forschungsgruppe von Le Nôtre zur katalytischen Decarboxylierung und Decarbonylierung von biobasierten Molekülen wird das zuvor publizierte Ergebnis nicht mehr erwähnt (G. J. S. Dawes, E. L. Scott et al. 2015).

Bohre et al. (2019) entwickelten einen Barium-Hexaaluminat-Katalysator (BaAl₁₂O₁₉) zur heterogen katalysierten Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure. 2 g Itaconsäure wurden in 150 mL deionisierten Wasser gelöst und mit 1 g Katalysator in einem Rührkesselreaktor erhitzt. Unter relativ milden Bedingungen (250 °C 20 bar N₂) konnten maximale Ausbeuten von 50 % MAA nach 3 Stunden Reaktionszeit erzielt werden. Eine Dotierung mit Pd und diverse andere Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten, sowie pH-Werte führten zu keiner Verbesserung der Ausbeuten.

3.3. Allgemeine Chemie der Polymere

3.3.1. Allgemeines

Polymere sind technische Verbindungen, in denen Monomere Ketten, verzweigte Makromoleküle und netzwerkartige Strukturen ausbilden. Die Einteilung von Polymeren erfolgt nach DIN EN 7724 in vier verschiedene Materialgruppen:

- Plastomere oder Thermoplaste
- thermoplastische Elastomere
- Elastomere
- Duromere

Die Einteilung erfolgt aufgrund vom verschiedenem mechanischen Verhalten im Gebrauchstemperaturbereich und des Vorhandenseins eines Schmelzbereiches. Thermoplaste zeichnen sich durch Verformbarkeit bei erhöhten Temperaturen aus und sind schmelzbar. Elastomere sind weitmaschig vernetzte gummiartige Polymere und weisen eine erhöhte Elastizität auf und sind nicht schmelzbar. Engmaschig vernetzte Polymere werden als Duromere bezeichnet und sind nicht schmelzbar. Nicht vernetzte Edukte der Duromere, sogenannte Prepolymere, können in geeigneten Lösemitteln gelöst werden, vernetzte Duromere sind nicht löslich. Thermoplastische Elastomere sind Kunststoffe, die bei Raumtemperatur ein Verhalten wie klassische Elastomere zeigen. Unter Wärmezufuhr können diese jedoch plastisch verformt werden und zeigen ein thermoplastisches Verhalten.

3.3.2. Polyreaktionen

Bei der Herstellung von Polymeren lassen sich zwei grundlegende Reaktionstypen unterscheiden. Zum einen Stufenwachstumsreaktionen, zu denen die Polykondensation und Polyaddition zählen. Zum anderen Kettenwachstumsreaktionen zu denen die verschiedenen Arten der Kettenpolymerisation zählen (kationisch, anionisch, radikalisch und koordinativ) (O. Nuyken H.R. Kricheldorf, G. Swift 2005).

Bei Stufenwachstumsreaktionen findet der Aufbau des Polymers durch stufenweise Verknüpfung bifunktioneller oder multifunktioneller Monomere statt. Bei der Polyaddition wird dabei kein weiteres Molekül freigesetzt. Im Gegensatz dazu, findet der Polymeraufbau bei der Polykondensation unter Abspaltung einfacher Moleküle wie z. B. Wasser oder Kohlenstoffdioxid statt.

Die Polykondensation kann bei Monomeren mit gleichen (Typ 1) (Abbildung 13) oder verschiedenen (Typ 2) (Abbildung 14) funktionellen Gruppen ablaufen.

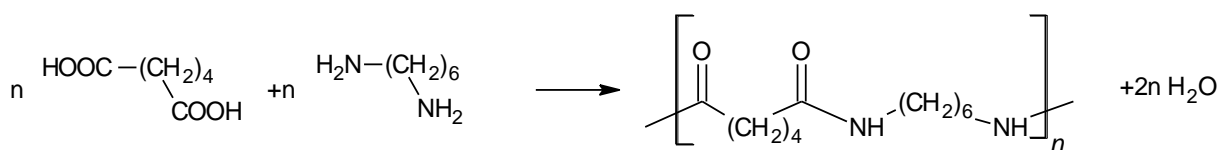


Abbildung 13: Polykondensation vom Typ 1 zu einem Polyamid

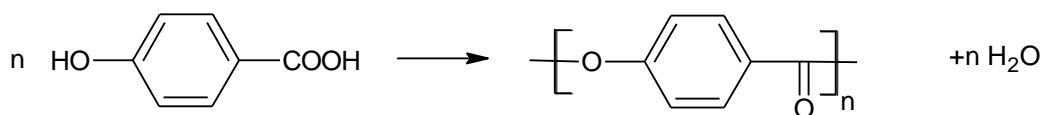


Abbildung 14: Polyaddition vom Typ 2 zu einem Polyester

Bei Kettenreaktionen findet nach der Startreaktion durch den Einbau von Monomerbausteinen ein schnelles Kettenwachstum statt. Der Kettenaufbau findet solange statt, bis er durch eine Abbruchs- oder Übertragungsreaktion gestoppt wird.

Eine wichtige Art der Kettenpolymerisation ist die radikalische Polymerisation. Die radikalische Polymerisation wird durch freie Radikale gestartet und durch die neu entstehenden Makroradikale

fortgeführt. Die freien Radikale entstehen durch den Zerfall eines Initiatormoleküls I-I und reagieren mit dem Monomermolekülen M. Das Kettenwachstum endet durch Disproportionierung zweier Makroradikale, mit dem Zusammenstoß zweier Makroradikale, oder eines Makroradikals mit einem Initiatorradikal.

Besonders vinyliche Verbindungen weisen gute Voraussetzungen zur radikalischen Polymerisierung auf. Neben der radikalischen Polymerisation finden u. a. die anionische und kationische Polymerisation Anwendung. Unterschiede zwischen der Ketten- und Stufenreaktion werden bei Auftragung des Polymerisationsgrades P gegen den Umsatz U deutlich (Abbildung 15).

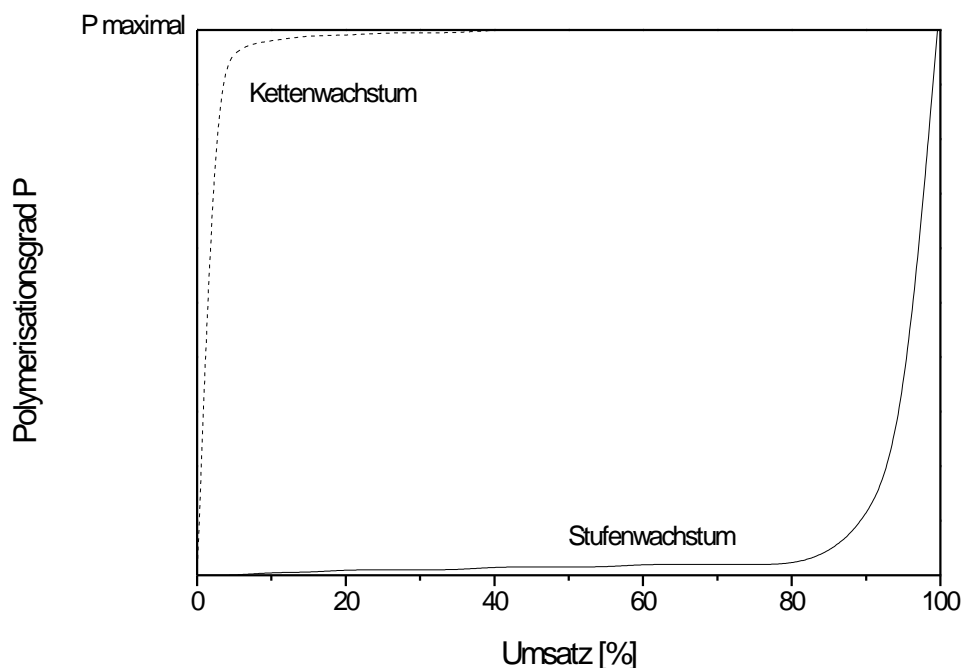


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Verlaufs von Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen(O. Nuyken H.R. Kricheldorf, G. Swift 2005)

Bei einer Stufenreaktion entstehen aus den Monomeren Dimere, die dann weiterhin mit Monomeren, Dimeren oder Oligomeren reagieren können. Erst bei großen Umsätzen werden große Polymerisationsgrade erreicht. Das Zahlenmittel P_n des Polymerisationsgrades hängt mit dem Endgruppenumsatz x zusammen. Im Gegensatz dazu, wird bei Kettenreaktionen bereits bei geringen Umsätzen ein hoher Polymerisationsgrad erreicht.

Ein wichtiger Typ von Duomeren sind ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) (P. Czub P. Penczek, J. Pielichowski 2005). Ungesättigte Polyesterharze werden durch eine Polykondensation oder Polyaddition hergestellt. Häufig finden dabei ungesättigte Dicarbonsäuren und Diole oder Polyole Anwendung. Erste Polykondensationen von ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen gehen bis ins Jahr 1929 auf Carothers zurück (Wallace H. Carothers 1929, Wallace H. Carothers and J. A. Arvin 1929). Durch die Polykondensation entsteht ein hochviskoses Polyesterharz welches noch

schmelzbar ist. Erst bei der Aushärtungsreaktion, die häufig radikalisch durchgeführt wird, entsteht durch die Vernetzung der ungesättigten Bindungen ein nicht schmelzbares Duomer. Häufig bei der Herstellung von UP-Harzen verwendete Chemikalien werden aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Auf Grund der Verknappung fossiler Ressourcen nimmt die Entwicklung von biobasierten UP-Harzen eine immer wichtigere Rolle ein (J. Becker, A. Lange et al. 2015).

3.3.3. Polykondensation

Die Polykondensation von bifunktionellen Monomeren wie z.B. Dicarbonsäuren und Diolen läuft unter Abspaltung von kleineren Molekülen wie z. B. Wasser ab (Abbildung 16).

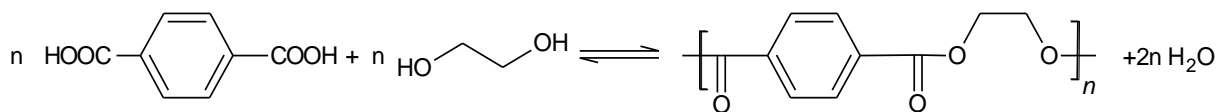


Abbildung 16: Polykondensation von Terephthalsäure und Ethylenglycol unter Abspaltung von Wasser

Da diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, muss das entstehende Wasser kontinuierlich abgeführt werden. Andernfalls würde die Polykondensation bei geringen Umsätzen stoppen. Üblicherweise wird das entstehende Wasser durch Destillation unter vermindertem Druck aus der Reaktionslösung entfernt. Die Polykondensation mit Beteiligung von Dicarbonsäuren ist eine Veresterung und läuft zu Beginn säurekatalysiert ab (Horst Krämer 2012). Durch Protonierung der Carbonsäurefunktion entsteht ein mesomeriestabilisiertes Carbokation. Durch einen nukleophilen Angriff des Alkohols entsteht ein Oxoniumion. Im darauffolgenden Schritt wird Wasser abgespalten und deprotoniert (Abbildung 17).

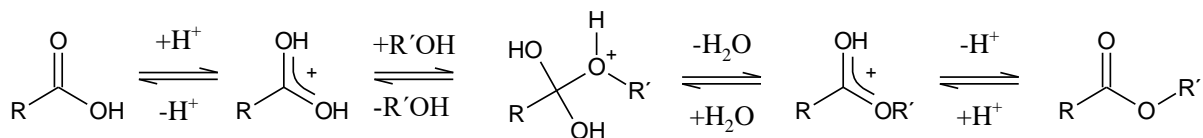


Abbildung 17: Allgemeiner Ablauf der säurekatalysierten Veresterung (Ivan Ernest 1972)

Im Verlauf der Reaktion sinkt die Konzentration der Säuremoleküle, sodass die eigenkatalytische Wirkung abnimmt. Durch Zugabe eines Metalkatalysators mit Metallen wie z.B. Zn, Mn, Ce, oder Pb in Form von Carboxylaten oder Metallen wie z.B. Ti, Sb, Ge und Bi in Form von Alkoxiden wird die Reaktion durch Redistribution der OH-terminierten Oligomere unter Abspaltung von ebenfalls OH-terminierter Fragmente katalysiert.

3.3.4. Radikalische Polymerisation

Nach der Polykondensation liegen die UP-Harze als zähflüssige Substanzen vor. Erst durch die Härtingsreaktion, die radikalisch durchgeführt werden kann, werden die UP-Harze in formstabile Duomere überführt. Die Härtingsreaktion wird durch den Zerfall von energiereichen Initiatormolekülen z. B. Peroxiden initiiert. Je nach verwendeter Einwirkung auf das Initiatormolekül wird zwischen UV-Härtung, Warmhärtung und Kalthärtung unterschieden. Bei der UV-Härtung wird

die Initiierung mit kurzzeitigem UV-Licht durchgeführt. Die Warmhärtung wird bei erhöhten Temperaturen ohne Zugabe von Beschleunigern, und die Kalthärtung mit Zugabe von Beschleunigern bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei kommen verschiedene Beschleuniger-Härter-Systeme zum Einsatz (Horst Krämer 2012). In der Praxis haben sich zwei Kalthärtungssysteme durchgesetzt:

- Ketonperoxide (z. B. MEKP) mit Cobaltbeschleuniger
- Benzoylperoxide mit Aminbeschleuniger

Bei thermischem Zerfall des Initiatormoleküls z. B. Benzoylperoxid werden zwei Radikale erzeugt (vgl. Abbildung 18).

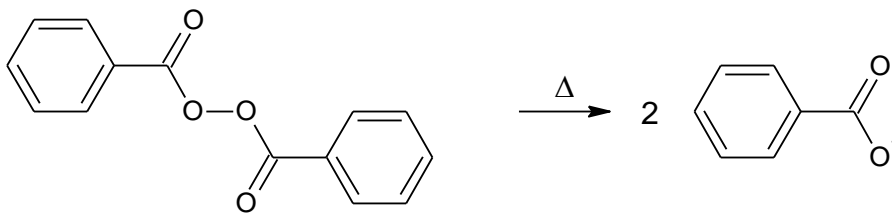
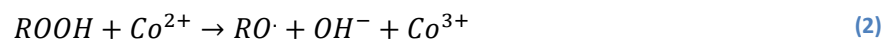


Abbildung 18: Thermischer Zerfall von Benzoylperoxid

Wird ein Beschleuniger wie z. B. ein Cobaltsalz verwendet, wird nur ein Radikal erzeugt:



Das Verhältnis der Härter und Beschleuniger muss aufeinander abgestimmt sein, da eine zu große Konzentration des Beschleunigers zum Abbruch der Polymerisation durch Reduktion der Radikale führt:



Bei radikalischen Polymerisationen kommt es im Verlauf der Reaktion auch zu Abbruchreaktionen, bei der zwei Radikale miteinander reagieren. Dies setzt die Radikalkonzentration und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit herab, und führt schließlich zum Abbruch der Reaktion.

Die Kinetik der Aushärtung wird durch die möglichen Reaktionen unter den Reaktanden bestimmt: Der Polyester kann intermolekular mit sich selbst oder dem Reaktivverdünner reagieren und so eine Quervernetzung unterschiedlicher Art hervorrufen. Ebenso kann der Reaktivverdünner in einer Homopolymerisation mit sich selbst reagieren.

3.3.5. Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisation bezeichnet die Polymerisation von zwei oder mehreren verschiedenartigen Monomeren zu einem Polymer. Die Copolymerisation von mehreren Grundbausteinen zu einem Polymer erlaubt es, die Eigenschaften eines Polymers in einem größeren Rahmen einzustellen als bei der Homopolymerisation.

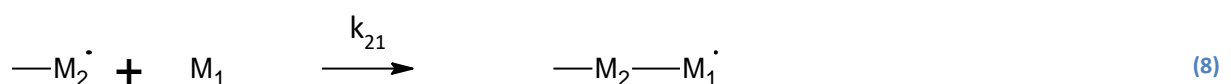
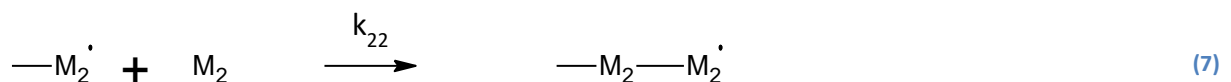
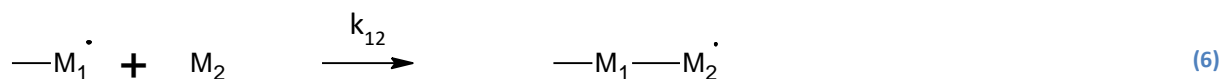
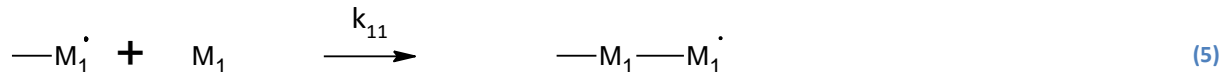
Bei kinetischen Untersuchungen von Copolymerisationen wird zur Vereinfachung ein terminales Modell zugrunde gelegt. Das Modell ist dadurch charakterisiert, dass beim Aufbau der Polymerkette nur die letzte Einheit der reaktiven Kette den weiteren Einbau der Monomere bestimmt.

Zur Berechnung von Copolymerisationsparametern wird die Mayo Lewis Gleichung, auch Copolymerisationsgleichung genannt, verwendet (Frank R. Mayo and Frederick M. Lewis 1944). Sie gibt die relative Änderung des Stoffmengenverhältnisses der Monomerbausteine im Polymer als Funktion der momentanen Konzentrationen der Monomerbausteine M_1 und M_2 an (Gleichung(4)).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1]/[M_2] + 1}{([M_1]/[M_2])2r_2} \right) \quad (4)$$

Die Gleichung ist nur bei kleinen Umsätzen gültig, da zu diesem Zeitpunkt die momentane Konzentration der Monomerbausteine der Ausgangskonzentration gleichzusetzen ist. Bei größeren Umsätzen hängt die Zusammensetzung von weiteren Faktoren ab, und die Voraussetzungen für die Ableitung der Gleichung können nicht mehr erfüllt werden. Die Gültigkeit der Gleichung ist nur dann gegeben, wenn die Wachstumsreaktion nur von der letzten Monomereinheit des wachsenden Polymerradikals bestimmt wird. Weiterhin dürfen keine Depolymerisations- und keine Dissoziations- bzw. Assoziationsreaktionen oder Komplexbildung mit den Monomeren stattfinden, und die Reaktionen müssen in homogener Phase erfolgen.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erlaubt es die Zusammensetzung eines Copolymers, die für ein gegebenes Monomerpaar zu erwarten ist, abzuschätzen (Morton Fineman and Sidney D. Ross 1950).



Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerung der Monomere an die Polymerkette wird als Copolymerisationsparameter r bezeichnet.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (9)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (10)$$

Der Einbau des Monomers an die Polymerkette hängt von der Anlagerungsgeschwindigkeit der Monomere untereinander, der Monomere mit der Polymerkette, und der Polymerkette mit sich selbst ab. Es ergeben sich je nach Anlagerungsgeschwindigkeiten, fünf Möglichkeiten der Copolymerisationsparameter und somit der Anlagerung der Monomere an das Kettenende.

$r_i = 0$	Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Homopolymerisation ist gleich null; das aktive Kettenende lagert nur das jeweils andere Monomer an. Es entsteht ein streng alternierendes Copolymer.
$r_i < 1$	Die Addition der jeweils anderen Spezies findet bevorzugt aber nicht streng alternierend statt.
$r_i = 1$	Beide Spezies werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit angelagert. Es entsteht ein statistisches Copolymer.
$r_i > 1$	Die Anlagerung der eigenen Spezies findet bevorzugt statt. Es entsteht ein Blockcopolymer.
$r_i = \infty$	Es findet nur Homopolymerisation und keine Copolymerisation statt.

Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter eignen sich graphische Verfahren besonders gut. Die bekanntesten graphischen Verfahren zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter sind die Verfahren nach Fineman und Ross (Morton Fineman and Sidney D. Ross 1950) und das Verfahren nach Kelen und Tüdös (1975). Eine einfache Methode der Linearisierung der Lewis Mayo Gleichung stellt die Methode nach Fineman und Ross dar. Die Lewis Mayo Gleichung wird umgeformt zu:

$$f = m_1/m_2 \quad (11)$$

$$F = M_1/M_2 \quad (12)$$

$$(F/f)(f - 1) = r_1(F^2/f) - r_2 \quad (13)$$

Mithilfe Gleichung (16) kann $(F/f)(f - 1)$ gegen (F^2/f) aufgetragen werden und r_1 aus der Steigung der Geraden und r_2 aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse ermittelt werden. Im Falle der Copolymerisation von Makromolekülen mit niedermolekularen Monomeren kann die Methode nach Jaacks (V. Jaacks 1972) angewandt werden. Die Molmasse des Makromoleküls ist größer als die des Monomeren und für vergleichbare Gewichtskonzentrationen gilt $[M_1] \gg [M_2]$.

Daraus folgt Gleichung (14).

$$r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \gg 1 \text{ und } r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} \ll 1 \quad (14)$$

Die Radikale M_2^* können in diesem Fall vernachlässigt werden und die Lewis-Mayo Gleichung vereinfacht sich zu Gleichung (15):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (15)$$

Nach Integration folgt daraus Gleichung (16)

$$\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} = r_1 \cdot \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad (16)$$

Durch Einsetzen des Umsatzes der Monomere $x_i = 1 - \frac{[M_i]}{[M_i]_0}$ folgt daraus folgende Geradengleichung:

$$\ln(1 - x_1) = r_1 \cdot \ln(1 - x_2) \quad (17)$$

Die Auftragung der Terme $\ln(1 - x_1)$ gegen $\ln(1 - x_2)$ ergibt den gesuchten r_1 -Wert als Steigung der Geraden. Dieser repräsentiert den Reziprok-Wert der Reaktivität des Makromoleküls.

3.3.6. Nebenreaktionen

In der Regel wird bei Verwendung von Dicarbonsäuren und Diolen ein lineares Polyesterharz erwartet. Erhöhte Temperaturen fördern jedoch Nebenreaktionen während der Polykondensation wie z. B. die Addition von Alkoholen an die Doppelbindung. Diese nach Ordelt benannte Reaktion wurde bereits 1962 entdeckt. Ordelt konnte die Anlagerung von Ethylenglykol an die Doppelbindung von Maleinsäureanhydrid bzw. Malein- und Fumarsäure während der Darstellung von ungesättigten Polyestern durch Schmelzpolykondensation nachweisen (Von Zdenek Ordelt 1963). Die Abweichung vom linearen Aufbau ungesättigter Polyester und die daraus folgenden Unterschiede in den Eigenschaften konnten mit der Ordelt Reaktion erklärt werden. Farmer et al. konnten die Ordelt Reaktion für Polypropylenitaconate nachweisen (Thomas Farmer, Rachael Castle et al. 2015).

Bei erhöhten Temperaturen treten unter sauren Bedingungen Veretherungsreaktionen zwischen Diolen auf. 1,3-Propandiol bildet durch intermolekulare Veretherung 3,3'-oxydipropen-1-ol (Abbildung 19).

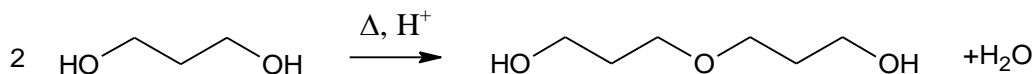


Abbildung 19: Intermolekulare Veretherung von 1,3-Propandiol

Hohe Temperaturen begünstigen die radikalische Polymerisation der Doppelbindung von Itaconsäure schon während der Polykondensation. Während der Probenahme eingebrachte oder bereits im Reaktor vorliegende Sauerstoffradikale initiieren dann die radikalische Polymerisation. Dies führt zu einer vorzeitigen Vergelung der Reaktionslösung. Diese Reaktion wird mit Zugabe eines Radikalfängers wie z. B. 2-Methylhydrochinon verhindert.

Da die Polykondensation eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann die Rückreaktion der Ester mit Wasser zu Carbonsäure und Alkohol stattfinden. Durch destillative Entfernung des Wassers aus der Reaktionslösung wird dies weitestgehend unterbunden. Des Weiteren können bei hohen Temperaturen Isomerisierungsreaktionen von Itaconsäure nach Abbildung 3 auftreten.

3.3.7. Die Glasübergangstemperatur von Polymeren

Der Glasübergang beschreibt die Umwandlung der amorphen Bereiche eines Polymers vom spröden energieelastischen Bereich in den weichen entropieelastischen Bereich und umgekehrt. Die

Bewegung der Kettensegmente eines Polymers wird bei unterschreiten der Glasübergangstemperatur verhindert. Der Glasübergang eines Polymers zeigt Ähnlichkeit zu einem Übergang 2. Ordnung, stellt aber streng genommen keinen Phasenübergang im wesentlichen Sinne dar, da er von kinetischen Parametern wie z.B. der Heizrate und von der Vorgeschichte des Polymers abhängt. Während bei einem Übergang 1. Ordnung eine Veränderung von thermodynamischen Eigenschaften wie Enthalpie H , Entropie S oder Volumen V beobachtet wird, treten bei einem Übergang 2. Ordnung Veränderungen in der ersten Ableitung dieser Eigenschaften auf. Diese Veränderungen spiegeln sich in sprunghaften Veränderungen der Wärmekapazität c_p , dem thermischen Expansionskoeffizienten α oder der isothermen Kompressibilität κ wider (M.D. Lechner, K. Gehrke et al. 2010, B. Tieke 2014).

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Die Glasübergangstemperatur eines Polymers wird von mehreren Faktoren, wie z.B. Substituenteneffekten, Vernetzung, Molmasse, Verzweigungen, Weichmachern und Kettenbeweglichkeit beeinflusst (B. Tieke 2014). Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) kann neben der dynamisch mechanischen Analyse (DMA) zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur benutzt werden.

3.3.8. Charakterisierung der UP-Harze

Rheologie

Die Rheologie befasst sich mit der Messung und Beschreibung von Fließeigenschaften von Stoffen. Die Fließeigenschaften werden durch Verformung der Moleküle des Stoffes beeinträchtigt und eine Deformation ist die Antwort auf eine auf den Stoff wirkende Kraft. Der Fließwiderstand und somit die Viskosität eines Stoffes ist somit ein Maß für zwischenmolekulare Reibungskräfte im Stoff und ist stark temperaturabhängig. Das rheologische Verhalten eines Fluids wird mithilfe eines Zwei-Platten-Modells beschrieben (Abbildung 20). Voraussetzung dieses Modells ist, dass die Messprobe an beiden Plattenflächen haftet und im gesamten Messraum homogen verformt wird. Die Platte A wird mit einer Kraft F bewegt, wobei die andere Platte im Ruhezustand verbleibt.

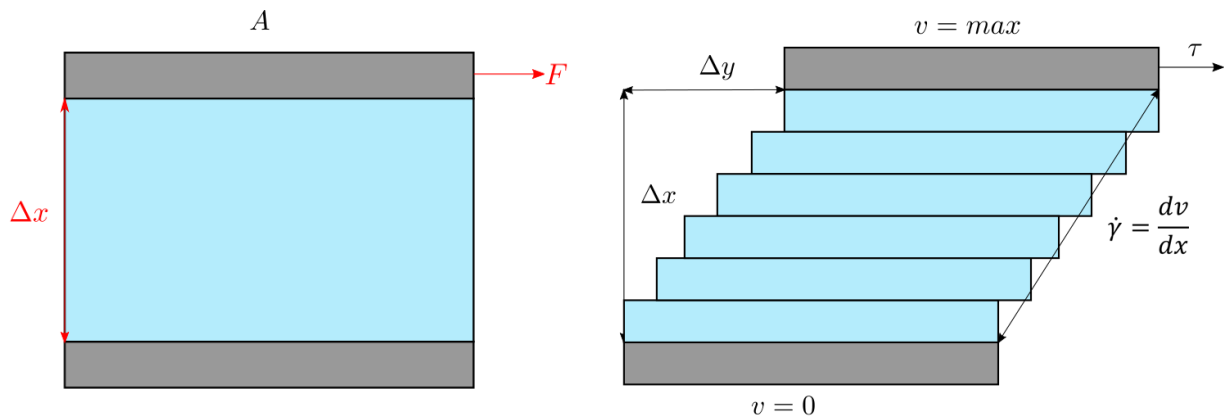


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells

Das Verhältnis der dabei aufgewendeten Kraft F zur Fläche A ist die Schubspannung τ :

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (18)$$

Der Quotient des Geschwindigkeitsunterschieds dv zwischen zwei Strömungsschichten bezogen auf dessen Höhe dx wird als Scherrate $\dot{\gamma}$ bezeichnet.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (19)$$

Die Viskosität η lässt sich dann mithilfe Gleichung (20) beschreiben:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (20)$$

Fluide weisen je nach Beschaffenheit ein unterschiedliches Fließverhalten auf:

Idealviskose Flüssigkeiten weisen newtonsches Verhalten auf: die Schubspannung τ ist proportional zur Scherrate $\dot{\gamma}$, die Viskosität η ist bei unterschiedlicher Scherbelastung konstant. Bei nichtnewtonschen Fluiden verändert sich die Viskosität mit steigender Scherbelastung. Nimmt die Viskosität mit steigender Scherbelastung ab, liegen strukturviskose oder pseudoplastische Fluide vor. Einige Stoffe weisen ein zeitabhängiges Verhalten der Viskosität auf. Eine Zunahme der Viskosität bei konstanter Belastung und Abnahme nach Verminderung der Scherkraft wird als Rheopexie beschrieben. Eine Abnahme der Viskosität bei konstanter Beanspruchung und Zunahme der Viskosität nach Verminderung der Scherkraft wird als Thixotropie bezeichnet (T. Mezger 2007). Lineare Polymere liegen meist verknäult vor. Durch Steigerung der Scherrate zeigt sich zunächst ein newtonsches Verhalten. Die Verschlaufungen der Polymermoleküle können mit gleicher Geschwindigkeit gelöst und zurückgebildet werden. Dieser Bereich der Scherviskosität wird auch als Nullviskosität η_0 bezeichnet. Bei weiterer Erhöhung der Scherrate nimmt die Viskosität ab einer bestimmten Scherrate jedoch ab. Die Verschlaufungen werden gelöst, können nicht vollständig zurückgebildet werden und die Viskosität sinkt (William W. Graessley 1974). Bei sehr hoher Scherbelastung liegen Polymermoleküle vollständig entschlaucht vor. Die Viskosität ist minimal und

kann nicht weiter absinken. Dieser Bereich wird als Unendlich-Viskosität η_{∞} bezeichnet (T. Mezger 2007).

Oszillationsversuche

Mithilfe von Oszillationsversuchen können das elastische und das viskose Verhalten einer Probe aufgezeigt werden. Das Zwei-Platten-Modell kann auch auf Oszillationsversuche erweitert werden. Für die in Oszillation beanspruchte Probe gilt das Hook'sche Gesetz:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (21)$$

Für das komplexe Schubmodul gilt:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (22)$$

Die während des Scherprozesses gespeicherte Energie in der gemessenen Substanz wird als Speichermodul G' bezeichnet.

$$G' = \frac{\tau_A}{\dot{\gamma}_A} \cdot \cos\delta \quad (23)$$

Diese Energie steht nach der Entlastung vollständig zur Verfügung und ist der Antrieb für die Rückdeformation eines Stoffes. Idealelastische Substanzen zeigen ein reversibles Deformationsverhalten. Der Speichermodul beschreibt das elastische Verhalten einer Probe. Der Verlustmodul hingegen beschreibt das viskose Verhalten einer Messprobe.

$$G'' = \frac{\tau_A}{\dot{\gamma}_A} \cdot \sin\delta \quad (24)$$

Der Verlustmodul ist ein Maß für die in der Probe verlorene Deformationsenergie. Diese Energie wird zur Probenstrukturveränderung verwendet oder an die Umgebung abgegeben. Idealviskose Substanzen zeigen ein irreversibles Deformationsverhalten. Der Quotient des Speicher- und Verlustmoduls wird Verlustfaktor genannt. Er gibt das Verhältnis zwischen dem viskosen und elastischen Anteil des Deformationsverhaltens an.

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (25)$$

Um die Struktur der zu untersuchenden Substanz nicht zu beschädigen wird in der Regel zur weiteren Bestimmung des Temperaturverhaltens der Probe ein Amplitudensweep durchgeführt. Bei diesem Versuch wird die Frequenz und Temperatur konstant gehalten und die Amplitude variiert. In Analogie zum Zwei-Platten-Modell bei Fluiden bleiben die Kurven der Speicher- und Verlustmodule bis zu dem Grenzwert des linear viskoelastischen Bereichs γ_L auf einem konstanten Niveau. Unter dem Grenzwert γ_L bleibt die Struktur der Probe erhalten. Wird dieser Wert überschritten kann die Struktur der untersuchten Probe irreversibel verändert werden.

Mithilfe von Oszillations-Temperaturversuchen können bei gleichbleibender Frequenz und Amplitude temperaturabhängige Eigenschaften von Substanzen untersucht werden. Aus Temperaturkurven von vernetzten Duromeren z. B. kann die Glasübergangstemperatur ermittelt werden. Das Maximum der $\tan\delta$ -Kurve zeigt die Glasübergangstemperatur einer Substanz auf. Die Glasübergangstemperatur wird weiterhin als Beginn von Molekülbewegungen langer Reichweite interpretiert. Während unter der Glasübergangstemperatur nur kurzkettige Segmente von eins bis vier Kettensegmenten durch die thermische Energie zur koordinierten Bewegung angeregt werden, können oberhalb der Glasübergangstemperatur Segmente der Größenordnung von 10 bis 50 Kettensegmenten zur koordinierten Bewegung angeregt werden (J. H. Sperling 2006). Dem Glasübergang schließt sich der gummielastische Plateaubereich an. Vernetzte Polymere weisen in Abhängigkeit der Molgewichte verschiedene Breiten des gummielastischen Plateaubereichs auf. Es wird zwischen zwei Fällen unterschieden:

- Linear vernetzte Polymere: Mit Erhöhung der Temperatur nimmt der Speichermodul in Abhängigkeit des Molgewichts ab. Je länger das Plateau, desto höher ist das Molgewicht des Polymers. Langanhaltende Belastung führt zum Kriechen des Polymers.
- Quervernetzte Polymere: Der Speichermodul nimmt einen konstanten Wert bis zur Zersetzung des Polymers an. Das Kriechen wird durch die Quervernetzung des Polymers unterdrückt. Die Höhe des Speichermoduls in der Plateauregion korreliert mit der Vernetzungsdichte des Polymers.

3.3.9. Bisherige Arbeiten zu Polyestern auf Basis von Itaconsäure

Die Vielseitigkeit der Anwendungsbereiche von Itaconsäure beruht auf ihrer Struktur. Die beiden Carboxylgruppen und die Doppelbindung erlauben neben der Nutzung als „building block“ für weitere Chemikalien auch ein breites Anwendungsgebiet in der Polymerherstellung. Dieser Abschnitt soll einen chronologischen Überblick über die bisherigen Arbeiten zur Polyestersynthese auf Basis von Itaconsäure geben. Im Allgemeinen wird versucht, über diverse Modifikationen in der Quervernetzungsdichte oder in der Variation der Polymerbausteine die Eigenschaften auf eine spezielle Anwendung hin zu optimieren. Durch Zugaben von Additiven oder Füllstoffen wird versucht die mechanischen Eigenschaften und chemische Widerstandsfähigkeit zu verbessern oder die Biokompatibilität und biologische Abbaubarkeit zu erhöhen. In Tabelle 1 ist ein Überblick über die dargestellten Arbeiten zusammengefasst, der nachfolgende Text gibt nähere Informationen zu den erschienenen Publikationen.

Tabelle 1: Übersicht von Veröffentlichungen zu UP-Harzen aus Itaconsäure

Autor (en)	Veröffentlichungsjahr	Kurzzinhalt
Singh et al.	1991	Polykondensation von Itaconsäure mit Polyethylenglycol
Retuert et al.	1993	Polykondensation von Itaconsäure mit Ethylenglycol
Teramoto et al.	2005	Herstellung von Polybutylensuccinaten aus 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure, Itaconsäure und Maleinsäure
Sakuma et al.	2008	Herstellung von hybriden Compositmaterialien aus 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure, Itaconsäure und Polysilsequioxanen
Barrett et al.	2010	Polykondensation von Itaconsäure und Adipinsäure mit 1,1,1-Trimethylolpropan
Guo et al.	2011	Polykondensation von Itaconsäure, Sebacinsäure mit 1,3-Propandiol
Wei et al.	2012	Herstellung eines vollständig biobasierten Polyesters aus Bernsteinsäure, Sebacinsäure, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Itaconsäure
Friebel et al.	2013	Polykondensation von Itaconsäure und anderen biobasierten Monomeren
Goerz und Ritter	2013	Polykondensation von Itaconsäure, Isosorbid und Bernsteinsäure
Goerz und Ritter	2014	Quervernetzung von Poly(isosorbid-co-itaconat-cosuccinaten)
Tang et al.	2013	Polykondensation von Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid mit 3-Methyl-1,5-Propandiol
Tang und Taksasu	2015	Variation der Eigenschaften von Polymeren durch aza-Michael-Addition
Fonseca et al.	2015	Herstellung von biobasierten Polyestern ohne Einsatz eines Katalysators
Farmer et al.	2015	Herstellung von UP-Harzen aus Dimethylitaconat, Dimethylfumarat, Dimethylsuccinat mit diversen Diolen
Liu und Zhou	2015	Partielle Substitution von Bernsteinsäure durch Itaconsäure in Polybutylensuccinat
Shivarkar et al.	2015	Polyester aus Itaconsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und den Diolen, Diethylenglycol, Neopentylglycol, und Trimethylolpropan
Dai et al. (a)	2015	Untersuchung von Itaconsäurepolyestern als Beschichtungsharz
Dai, Ma et al. (b)	2015	Synthese von Itaconsäurepolyestern als Beschichtungsharz mit verbesserter Haftung und Flexibilität
Dai, Ma et al. (c)	2015	Übertragung der vorher erzielten Ergebnisse auf weitere Diole

Autor (en)	Veröffentlichungsjahr	Kurzzinhalt
G. Laurenzano	2016	Synthese von UP-Harzen aus Itaconsäure und diversen Diolen
M. Grau	2016	Synthese von Hyperverzweigten UP-Harzen aus Itacosäure und diversen Diolen
S. Brännström et al.	2017	Herstellung von UV-härtbaren UP-Harzen aus Itaconsäure, Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol
Li, Ma et al.	2017	Entwicklung von monomethyliertem-itaconiertem-epoxidiertem Sojaöl
Dai et al.	2018	Copolymerisation von Itaconsäure, Oxalsäure und Ethylenglycol und Herstellung von Kompositen
Han et al.	2019	Herstellung eines Copolyesters aus Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und 1,4 Butandiol
Trotta et al.	2019	Synthese von Dimethyl-2-(4-Methylcyclohex-3-en)succinat, Dimethyl-2-Methylsuccinat und 2-Methyl-1,4-Butanediol aus Itaconsäure und Einsatz dieser in der Polykondensation
Prabakaran et al.	2020	Herstellung von Polyestern aus Ricinolsäure, Itaconsäure und verschiedenen Diolen

Die Anwendung von Itaconsäure als Polyesterbaustein wurde bereits 1991 von Singh et al. beschrieben (Manmohan Singh, Ramesh Rathi et al. 1991). Sie untersuchten u. a. die Polykondensation von Itaconsäure mit Polyethylenglycol (PEG-600) unter Einsatz von p-Toluolsulfonsäure. Sie verwendeten Hydrochinon um einer vorzeitigen Gelierung während der Polyesterbildung vorzubeugen. Die Quervernetzung der Polyester wurde mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumperoxodisulphat durchgeführt. Die Freisetzung eines Impfstoffs aus dem Polymer wurde als Funktion der Quervernetzungsichte untersucht und verschiedene Freisetzungszeiten, je nach Zusammensetzung des Polymers beobachtet.

Retuert et al. entwickelten 1993 ein Verfahren zur Gewinnung von löslichen ungesättigten Polyestern aus Itaconsäure (IA) und Ethylenglycol (EG). Die Reaktion zwischen IA und EG wurde mit p-Toluolsulfonsäure als Katalysator und Hydrochinon als Inhibitor unter Vakuum bei 120 °C durchgeführt und bei Umsätzen von 85% gestoppt, um eine Quervernetzung zu vermeiden. Es wurde keine Isomerisierung von Itaconsäure zu Citracon- oder Mesaconsäure beobachtet. Versuche zur Copolymerisation des Harzes mit Vinylmonomeren wie Styrol und Acrylaten wurden ohne Radikalinitiator erfolgreich durchgeführt.

Teramoto et al. synthetisierten 2005 verschiedene Polybutylensuccinate aus 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure und Itaconsäure bzw. Maleinsäure (N. Teramoto, M. Ozeki et al. 2005). Die Präpolymere wurden bei 115 °C mit Benzoylperoxid gehärtet und die Eigenschaften untersucht. Sie konnten mithilfe von DSC-Untersuchungen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur und eine

Verringerung der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie mit fortschreitender Quervernetzung nachweisen.

Sakuma et al. konnten 2008 erfolgreich hybride Kompositmaterialien aus organischen und anorganischen Bestandteilen synthetisieren, indem Sie ein Polybutylensuccinat aus 1,4-Butandiol, Bernsteinsäure und Itaconsäure mit methylsubstituierten Polysilesquioxanen unter Verwendung von Benzoylperoxid bei 130 °C reagieren ließen (T. Sakuma, A. Kumagai et al. 2008). Die Eigenschaften der hergestellten Komposite wurden mit denen der Polybutylensuccinate ohne Polysilesquioxane verglichen. Es wurden höhere Zersetzungstemperaturen und Speichermodul im gummielastischen Bereich in den Kompositen mit Polysilesquioxanen erhalten. Die Autoren konnten eine Steigerung der Zersetzungstemperatur und des Speichermoduls im gummielastischen Bereich mit der Menge der zugegebenen Polysilesquioxane feststellen. Die Glasübergangstemperatur war bei allen Kompositen unter der Glasübergangstemperatur der gehärteten Polybutylensuccinate ohne Polysilesquioxane.

Barrett et al. untersuchten die Polykondensation von Itaconsäure mit Adipinsäure und 1,1,1-Trimethylolpropan ohne Verwendung eines Katalysators bei geringen Temperaturen von 120-150 °C (Devin G. Barrett, Timothy J. Merkel et al. 2010). Durch Veränderung der Itaconsäure-Adipinsäure-Verhältnisse wurde die Quervernetzungsichte variiert und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Quervernetzung wurde mit UV-Bestrahlung unter Verwendung des Photoinitiators 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP), durchgeführt. Geringere Quervernetzungsichte führte zu geringeren Werten des Elastizitätsmoduls und zu erhöhter Flexibilität.

Guo et al. untersuchten 2011 die Polykondensation mit biobasierten Monomeren wie Itaconsäure, Sebacinsäure und 1,3-Propandiol für eine Anwendung als Formgedächtnispolymer (B. C. Guo, Y. W. Chen et al. 2011). Diethylenglycol wurde zur Einstellung der Kristallinität zugegeben. Die Polykondensation wurde unter Einsatz von 5 % 4-Methoxyphenol als Inhibitor und 0,5 wt.-% Titantetrabutanolat als Katalysator durchgeführt. Mithilfe von hohen Temperaturen von 220 °C wurden mittlere Molmassen von 30000-40000 g/mol erreicht. Es wurden Umschalttemperaturen (Wiederkehr zur ursprünglichen Form) von 12-54 °C je nach Zusammensetzung der Polymere erreicht. Die Biokompatibilität und biologische Abbaubarkeit ermöglicht eine Anwendung im medizinischen Bereich.

Wei et al. untersuchten 2012 die Synthese eines vollständig biobasierten Polyesters aus Bernsteinsäure, Sebacinsäure, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 5-15 mol% Itaconsäure (T. Wei, L. J. Lei et al. 2012). Methylhydrochinon (MEHQ) und Phosphorsäure wurden als Inhibitoren verwendet. Die Synthese der Oligomeren aus den Monomeren wurde zunächst über zwei Stunden bei 180 °C durchgeführt. Anschließend wurde Titantetrabutanolat zugegeben und die Reaktion bei 230 °C und

vermindertem Druck fortgesetzt. Die Autoren konnten mittlere Molmassen von 33000 g/mol erreichen. Nach Härtung mit Dicumylperoxid wurden die mechanischen Eigenschaften der entstandenen Elastomere untersucht. Sie konnten tiefe Glasübergangstemperaturen von -56 °C erreichen. Im weiteren Verlauf wurde Silica zugegeben um mechanische Eigenschaften und chemische Widerstandsfähigkeit zu verbessern.

Friebel berichtete 2013 die Polykondensation von Itaconsäure und anderen biobasierten Monomeren wie Adipinsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol und Neopentylglycol mit 0,4 wt.-% Methansulfonsäure als Katalysator und MEHQ und Butylhydroxytoluol als Inhibitoren (S. Friebel 2013). Er konnte mittlere Molmassen von 3200-5600 g/mol erreichen und keine Mesomerieumlagerung zu Mesacon- oder Citraconsäure in NMR-Spektren beobachten. Die synthetisierten Polyesterharze wurden im Hinblick auf eine Anwendung als Holzcoating mit Diisocyanaten und Dimethylolpropionsäure zur Reaktion gebracht und anschließend mit Triethylamin und Wasser zu einer Prepolymerdispersion umgesetzt. Mit Zugabe von Ethylendiamin wurde eine UV-härtende Polyurethanlösung hergestellt.

Goerz und Ritter untersuchten 2013 u.a. die Polykondensation von Itaconsäure mit Isosorbid und Bernsteinsäure in Toluol mit 0,5 mol% Schwefelsäure als Katalysator und 0,25 mol% Phenothiazin als Inhibitor bei 140 °C (Oliver Goerz and Helmut Ritter 2013). Die Verhältnisse der eingesetzten Säuren wurden variiert um den Einfluss der Itaconsäuregehalte auf die Glasübergangstemperatur und die mittleren Molmassen der Harze zu untersuchen. Sie konnten Glasübergangstemperaturen von 57-65 °C und mittlere Molmassen von 1200-3500 g/mol erreichen. Die Quervernetzung mit Dimethylitaconat führte zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf 74 °C und einem Formgedächtniseffekt des Polymers. In einer nachfolgenden Publikation 2014 wurde die Quervernetzung von Poly(isosorbid-co-itaconat-co-succinat) mit n-alkylierten Dinitronen untersucht. Weiterhin wurde Anhand einer Modellreaktion (1,3-dipolare Cycloaddition von Dinitronen an Dimethylitaconat) ein Mechanismus der Quervernetzung vorgeschlagen (O. Goerz and H. Ritter 2014).

Untersuchungen zur Polykondensation von Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid mit 3-methyl-1,5-propandiol unter Verwendung von Perfluorbutansulfonylfluorid wurden 2013 von Tang et al. bei niedrigen Temperaturen von ohne Zusatz von Inhibitoren durchgeführt (T. Tang, T. Moyori et al. 2013). Der Einsatz von Itaconsäureanhydrid als Polymerbaustein ermöglichte die Quervernetzung der Polymerketten durch radikalische Polymerisation. Sie zeigten, dass das Quellverhalten der erzeugten Hydrogele mit dem Verhältnis der verwendeten Säuren beeinflusst wird, indem E/Z Isomerisierung der Maleinsäurebausteine zu Fumarsäurefunktionen im Polymer stattfindet. In einer weiteren Veröffentlichung von Tang und Takasu wurde 2015 Mithilfe von primären Aminen eine Aza-Michael-Addition an die Maleinsäurebausteine dargestellt und dadurch

die Eigenschaften der Polymere variiert (T. Tang and A. Takasu 2015). Bei Verwendung von Diaminen wurde eine weitere Quervernetzungsoption durch Aza-Michael-Addition ermöglicht.

Fonseca et al. synthetisierten 2015 eine Reihe biobasierter Polyesterharze mit Monomeren wie Fumarsäure, Itaconsäure, Sebacinsäure, Isosorbid, 1,3 Propandiol, Diethylenglycol und Propylenglycol ohne Einsatz eines Katalysators bei 190 °C (Ana C. Fonseca, Inês M. Lopes et al. 2015). Die Zusammensetzung der Harze wurde analysiert und eine geringe Menge nicht abreagierter Monomere gefunden. Bei den itaconsäurehaltigen UP-Harzen konnten Mesaconatbausteine in den H-NMR-Spektren identifiziert werden. Weiterhin konnte die Ordelt-Reaktion als Erklärung für geringere mittlere Molmassen in den UP-Harzen und Verzweigungen im UP-Harz gefunden werden. Die UP-Harze wurden mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Reaktivverdünner und Benzoylperoxid bei 80 °C und 3 Stunden ausgehärtet. Thermische und thermomechanische Eigenschaften wurden u.a. untersucht und ein Zusammenhang mit dem Gehalt des Reaktivverdünners festgestellt. Die Glasübergangstemperatur der UP-Harze und das Elastizitätsmodul für eine Temperatur über 0 °C stieg mit dem HEMA-Gehalt an. Unter 0 °C konnte kein Zusammenhang des Elastizitätsmoduls mit dem HEMA-Gehalt festgestellt werden.

Farmer et al. synthetisierten 2015 UP-Harze aus Dimethylitaconat, Dimethylfumarat und Dimethylsuccinat mit den Diolen 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin und Sorbitol (Thomas Farmer, Rachael Castle et al. 2015). Sie verwendeten Temperaturen von 175-200 °C und Titanatetrabutanolat als Katalysator bei einer Reaktionszeit von insgesamt 48 Stunden. Sie konnten u.a. durch NMR-Untersuchungen Nebenreaktionen wie die Ordelt-Reaktion sowie die Bildung von Mesaconat- und Citraconatfunktionen in den UP-Harzen nachweisen.

Liu und Zhou haben 2015 die partielle Substitution von Bernsteinsäure durch Itaconsäure in Polybutylensuccinat unter Zugabe der Katalysatoren Tetraisopropylorthotitanat und Diphenylphosphinsäure untersucht (Q. D. Liu and X. M. Zhou 2015). Bei geringen Itaconsäureanteilen von 5 % wurden mittlere Molmassen von 34000 g/mol erreicht. Mit steigenden Itaconsäureanteil sanken die mittleren Molmassen auf 14600 g/mol für einen Itaconsäureanteil von 40 % ab. Mit einem Itaconsäureanteil von 50 % wurde Quervernetzung während der Polykondensation beobachtet. Weiterhin konnten die Autoren einen Zusammenhang der biologischen Abbaubarkeit mit der Zusammensetzung der Polyester beobachten. Mit steigendem Itaconsäureanteil nahm die biologische Abbaubarkeit ab.

Shivarkar et al. stellten 2015 die Synthese von Itaconsäurepolyestern aus Itaconsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure sowie den Diolen Diethylenglycol, Neopentylglycol und Trimethylolpropan in o-Xylol dar (A. B. Shivarkar, D. V. Gaykar et al. 2015). Um eine unkontrollierte Zersetzung oder Quervernetzung der Itaconsäure zu verhindern wurde eine Variation der Temperatur während der Polykondensation durchgeführt. Vor Zugabe von Itaconsäure wurde die Temperatur auf 160 °C für

eine Stunde und auf 225 °C für 4 Stunden eingestellt. Anschließend wurde Itaconsäure zugegeben und über 2-3 Stunden auf 150-160 °C temperiert. Als Katalysator wurde Dibutylzinnoxid verwendet. Anschließend wurde eine Copolymerisation mit Methylmethacrylat, Butylacrylat, und Styrol durchgeführt. Diese Copolymerisate wurden mit 20-30 % Melaminformaldehyd vermischt, auf eine Stahloberfläche aufgetragen und bei 140 °C über 30 Minuten gehärtet. Die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Beschichtungen und der Einfluss der Doppelbindungsichte auf diese Eigenschaften wurden diskutiert.

Dai et al. (2015) untersuchten Itaconsäure als Baustein in Polyestern mit den Diolen 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Ethylenglycol für eine Anwendung als Beschichtungsharz (J. Y. Dai, S. Q. Ma et al. 2015)(a). Sie verwendeten bei 160 °C 0,5 wt.-% p-Toluolsulfonsäure für die Präpolymerisation und nach zwei Stunden Reaktionszeit 1 wt.-% Dibutylzinndilaurat für die Polykondensation unter Vakuum über 6 Stunden. Als Inhibitor wurde 0,5 wt.-% 4-methoxyphenol verwendet. Durch diese Prozedur erhielten Sie COOH-terminierte Polyester, welche sie in einer wässrigen NaHCO₃-Lösung mit 3 wt.-% Photoinitiator (Igracure 2959) und 2 wt.-% Triethanolamin als Beschleuniger vermischten. Die Lösung wurde auf einem Zinnblech über 8 Stunden bei 80 °C getrocknet und das Harz anschließend mit einer Quecksilberdampfampe über 30 Minuten gehärtet. Die entstandene Beschichtung wies eine gute Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit, eine hohe Härte, aber eine geringe Flexibilität, sowie Haftung an der Oberfläche auf.

In einer folgenden Veröffentlichung konnten die Autoren die Haftung sowie die Flexibilität verbessern (J. Y. Dai, S. Q. Ma et al. 2015)(b). Sie synthetisierten Polyester mit 1,4-Butandiol, Itaconsäure und Glycerin zur Verbesserung der Haftung bei 120 °C bei sonst gleichen Bedingungen. Die Flexibilität der Harze wurde durch Zugabe von acryliertem epoxidiertem Sojaöl (AESO) zu den Harzen verbessert.

In einer weiteren Veröffentlichung konnten die erzielten Ergebnisse 2015 überwiegend auf die Polyesterharze mit 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Ethylenglycol übertragen werden und ein thermisch härtendes System mit tert-Butylperoxybenzoat entwickelt werden (J. Y. Dai, S. Q. Ma et al. 2015)(c).

In einer weiteren Arbeit auf diesem Gebiet von Li et al. wurde Itaconsäure monomethyliert und als möglicher Ersatz von Methacrylsäure in Polyestern mit epoxidiertem Sojaöl untersucht (Peng Li, Songqi Ma et al. 2017). Das entwickelte monomethylierte-itaconierte-epoxidierte Sojaöl (IESO) wies ähnliche mechanische Eigenschaften wie das zuvor entwickelte AESO auf. In einer Copolymerisation mit Glycidyl-Methacrylat modifizierter Itaconsäure, Trimethylolpropantriacrylat und Styrol, übertrafen die mechanischen Eigenschaften des IESO-Systems die des AESO-Systems.

G. Laurenzano synthetisierte 2016 UP-Harze aus Itaconsäure und Diolen wie 2,3-Butandiol, 1,2-Propandiol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, untersuchte deren Eigenschaften und

konnte Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu den entwickelten UP-Harzen aufstellen (Gianfranco Laurenzano 2016). Die Dichte der Esterfunktionen und der Methylverzweigungen im Polymer zeigte Trends bei Reaktivität und Viskosität auf. Je höher die Dichte der Esterfunktionen und Methylverzweigungen, desto niedriger die Reaktivität und desto höher die Viskosität. Es wurden Viskositäten von 200 bis 300.000 Pas erreicht. Die ausgehärteten UP-Harze wiesen Glasübergangstemperaturen von 71 bis 116 °C, Zugfestigkeiten von 8 bis 27 N/mm² und Biegefestigkeiten von 51 bis 98 N/mm² in Abhängigkeit der eingesetzten Monomere auf. Anwendungsmöglichkeiten im Bereich von Streichspachteln und Gießharzen und biobasiertem Dimethylitaconat als mögliche Alternative zu styrolbasierten Reaktivverdünnern wurden untersucht. M. Grau untersuchte die Polykondensation von Itaconsäure mit den Polyolen Trimethylolpropan, Glycerin, Diglycerin, sowie Pentaerythrit und deren Eigenschaften (Michaela Grau 2016). Sie konnte in Glycerin- und Itaconsäure basierten UP-Harzen Viskositäten von 8 bis 480 Pa s und in den ausgehärteten Duromeren Glasübergangstemperaturen von 92 bis 95 °C, Zugfestigkeiten von 10 bis 14 N/mm² und Biegefestigkeiten von 54 bis 80 N/mm² in Abhängigkeit von der Zugabe von Dimethylitaconat als Reaktivverdünner erreichen.

S. Brännström et al. (2017) synthetisierten UV-härtbare UP-Harze aus Itaconsäure, Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol. In der Arbeit untersuchten Sie den Einfluss der Molmassenverteilungen und der Doppelbindungsichte auf die mechanischen Eigenschaften. Eine Anwendung als Beschichtungsmaterial wurde vorgeschlagen.

Neueste Ergebnisse zeigen, dass nachhaltige Rohstoffe und besonders Itaconsäure großes Potential in der Anwendung als Polyesterbaustein haben. Dai et al. (2018) beschrieben die Copolymerisation von Itaconsäure, Oxalsäure und Ethylenglycol. In der Herstellung von UP-Harzen wurde Dimethylitaconat als Reaktivverdünner eingesetzt, um anschließend mit Baumwollfasern verstärkte Komposite herzustellen. Die Komposite wiesen eine Zugfestigkeit von 34 MPa und eine Glasübergangstemperatur von 108 °C auf.

Chen et al. (2019) stellten Copolyester aus Adipinsäure, Itaconsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und 1-4 Butandiol her. Der E-Modul und die Bruchdehnungseigenschaften konnten über die Itaconsäureanteile und Zusatz der Ethylendiamintetraessigsäure in weiten Grenzen eingestellt werden.

Han et al. (2019) stellten einen bioabbaubaren Copolyester Poly-(Butylen-Succinat-Co-Butylen-2-Methylsuccinat) aus Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und 1,4-Butandiol her. Über die Bernsteinsäure- und Methylbernsteinsäureanteile konnte die biologische Abbaubarkeit kontrolliert eingestellt werden. Die hergestellten Polyester stellen eine Möglichkeit der Vermeidung von Verschmutzung durch Mikroplastik im Agrarbereich dar.

Trotta et al. (2019) berichteten die Synthese und Charakterisierung von Dimethyl-2-(4-Methylcyclohex-3-en)succinat, Dimethyl-2-Methylsuccinat und 2-Methyl-1,4-Butanediol aus Dimethylitaconat und setzten die Monomere in der Polykondensation ein. In Abhängigkeit der eingesetzten Monomere konnten Sie Duomere oder Thermoplasten erzeugen. Die mechanischen Eigenschaften konnten durch die Quervernetzungsichte eingestellt werden.

Prabakaran et al. (2020) stellten Polyester aus Ricinolsäure, Itaconsäure und verschiedenen Diolen her. Die Polyester zeigten antibakterielle Eigenschaften gegen die grampositiven Bakterien *Staphylococcus aureus* und Aktivität gegen einige Krebsarten. Die Polyester könnten als Medikamententräger zur Anwendung kommen.

Außer den oben angeführten Polyesterbildungsreaktionen mit anschließender Quervernetzung ermöglicht die exo-Doppelbindung u.a. Michael-Additionen und bietet somit eine Möglichkeit, die Eigenschaften der Polyesterharze zu modifizieren. In der Literatur wurde eine Reihe von Polyestern auf Basis von Itaconsäure hergestellt und anschließend modifiziert (A. Lv, Z. L. Li et al. 2014, S. Chanda and S. Ramakrishnan 2015, M. Winkler, T. M. Lacerda et al. 2015, T. J. Farmer, J. H. Clark et al. 2016).

Neben der Schmelz- und Lösungspolykondensation von Itaconsäure mit Diolen gibt es auch Beispiele in der Literatur zur enzymatischen Polykondensation (Yi Jiang, Gert O. R. Alberda van Ekenstein et al. 2014, Yi Jiang, Albert J. J. Woortman et al. 2015). Die enzymatischen Polykondensationen können bei geringeren Temperaturen durchgeführt werden, haben aber den Nachteil einer langen Reaktionszeit und sollen hier nicht weiter beschrieben werden.

Bisherige Arbeiten betreiben eine solide Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Polyesterharze auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen. Es ist jedoch noch kein UP-Harz auf Basis von Itaconsäure auf dem Markt bekannt. Daher ist weiterer Forschungsbedarf nötig. In dieser Arbeit sollen neuartige Polyesterharze auf Basis von Itaconsäure entwickelt werden. Hierbei sollen die Eigenschaften der Polyesterharze gezielt verändert werden und neue Anwendungsgebiete als Topcoat ermöglicht werden. Weiterhin soll die Formulierung der Polyesterharze mit Reaktivverdünnern auf Basis von Itaconsäure als Ersatz von styrolbasierten Reaktivverdünnern untersucht werden.

4. Experimenteller Teil

Zu Beginn der Arbeit wurden die Derivatisierungen von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure und Methacrylsäure untersucht. Nach Isolation der Methylbernsteinsäure wurden die Monomere Itaconsäure und Methylbernsteinsäure in der Polyestersynthese verwendet und UP-Harze mit verschiedenen Anteilen dieser Komponenten und 1,3-Propandiol synthetisiert. Zur Formulierung der UP-Harze wurden Dialkylitaconate und Methylmethacrylat verwendet. Die UP-Harze wurden ausgehärtet und die mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht.

4.1. Katalyse

4.1.1. Katalysatorherstellung

In diesem Abschnitt soll die Herstellung der Katalysatoren dargestellt werden. Zunächst werden die verwendeten Standardprozeduren zur Herstellung der Katalysatoren an zwei Trägermaterialien beispielhaft dargestellt. Die Anwendung der gewählten Standardprozedur wurde auf die jeweiligen Trägermaterialien CeO_2 , Al_2O_3 , und SiO_2 angewendet. Die verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 2 aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Katalysatoren und ihrer Bezugsquellen befindet sich im jeweiligen Abschnitt in dem sie verwendet wurden (vgl. Tabelle 5 und Tabelle 16).

Herstellung von 5 g eines 5 % Pd/Pt-Kat. auf dem Al_2O_3 -Trägermaterial nach der Nassimprägnierungsmethode (NIMP)

5 g Aluminiumoxidträgerpulver (KR-90) wurden in 80 mL Wasser bei Raumtemperatur suspendiert und ein Gemisch aus 31,25 mL einer $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ Stammsäurelösung (Pt-Gehalt 4 g/L) sowie 25 mL einer Na_2PdCl_4 -Stammsäurelösung (Pd-Gehalt 5 g/L) zugegeben und gerührt. Nach 45 Minuten wurden 3,5 g NaBH_4 in 10 mL Wasser gelöst und zu der Suspension getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde mit einer Glasfritte der Porosität 4 abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Trägerkatalysator wurde über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet und anschließend in der Hydrierung eingesetzt (vgl. Abbildung 21).

Analog zu dieser Methode wurden die Monometallkatalysatoren jeweils mit 62,5 mL $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ Stammsäurelösung (Pt-Gehalt 4 g/L) bzw. 50 mL einer Na_2PdCl_4 -Stammsäurelösung (Pd-Gehalt 5 g/L) hergestellt.

Herstellung von 6 g eines 5 % Pd/Pt-Kat. auf dem SiO_2 -Trägermaterial nach der incipient-wetness-Methode (IW)

Es wurden 0,252 g PdCl_2 und 0,259 g PtCl_4 in 9 mL 37 % HCl bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise auf 6 g des SiO_2 -Trägers gegeben und ständig durchmischt. Der erhaltene Katalysator wurde im Trockenschrank bei 80°C über Nacht getrocknet. Die anschließende

Reduktion wurde über 3 h bei 500 °C im Stickstoff-Wasserstoffstrom im Röhrenofen durchgeführt. Die Gasdurchflussmesser wurden für Stickstoff bei 12 L/h und für Wasserstoff bei 0,4 L/h eingestellt. Nach erfolgter Reduktion und Abkühlung wurde der Katalysator in der Hydrierung eingesetzt (vgl. Abbildung 21).

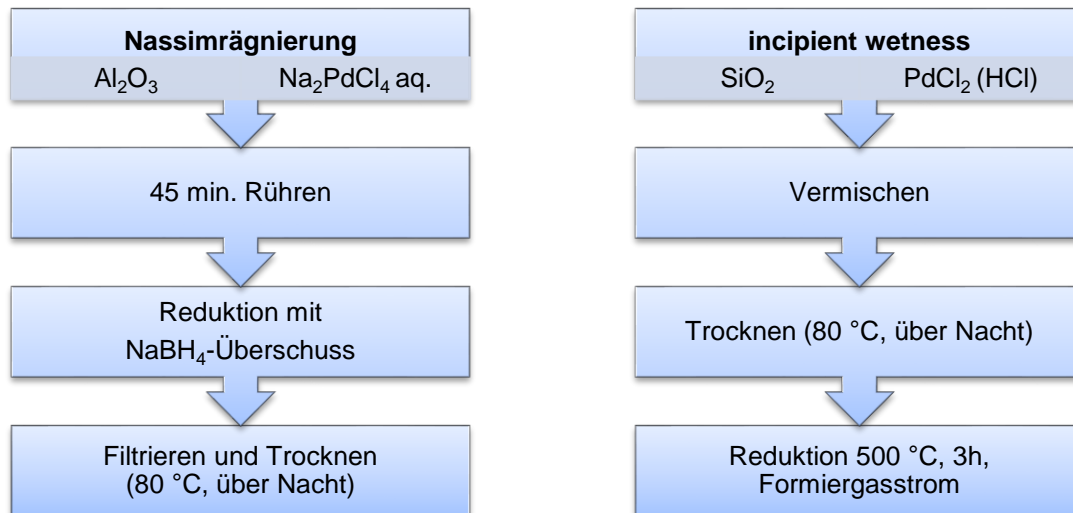


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Katalysatorherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren, die Herstellungsmethode und verwendeten Metallsalze sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Bezugsquellen und Materialeigenschaften der zur Hydrierung und Decarboxylierung verwendeten Trägermaterialien sind in Tabelle 5 und Tabelle 16 angegeben.

Tabelle 2: Übersicht der hergestellten und verwendeten Katalysatoren

Verwendete Katalysatorträger	Metallsalze oder Erhaltene Metallkatalysatoren	Imprägnierungsmethode
H₂PtCl₆ × H₂O	1 % und 5 % Pt / Al ₂ O ₃	Nassimprägnierung
Na₂PdCl₄	1 % und 5 % Pd / Al ₂ O ₃	Nassimprägnierung
H₂PtCl₆ × H₂O und Na₂PdCl₄	1 % und 5 % Pd-Pt / Al ₂ O ₃	Nassimprägnierung
H₂PtCl₆ × H₂O und Na₂PdCl₄	5 % Pd-Pt / SiO ₂ 5 % Pd-Pt / CeO ₂	Nassimprägnierung
PdCl₂ und PtCl₄	5 % Pd-Pt / SiO ₂ 5 % Pd-Pt / CeO ₂ 5 % Pd-Pt / Al ₂ O ₃	incipient wetness
Pt(NH₃)₄Cl₂ und Pd(NH₃)₄Cl₂	5 % Pd-Pt / SiO ₂	Nassimprägnierung incipient wetness
Ni(CH₃COO)₂·4H₂O	10% Ni / Al ₂ O ₃	incipient wetness
SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, Na-Y-Zeolith, Aktivkohle	Keine Imprägnierung	Keine Imprägnierung

4.1.2. Derivatisierungsreaktionen von Itaconsäure

Durchführung der Hydrierung von Itaconsäure

Die Vorversuche der Katalysatorentwicklung wurden in einem Glasreaktor unter Atmosphärendruck durchgeführt.

Die weiteren Versuche zur Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure wurden in zwei Druckreaktoren durchgeführt (Abbildung 22).

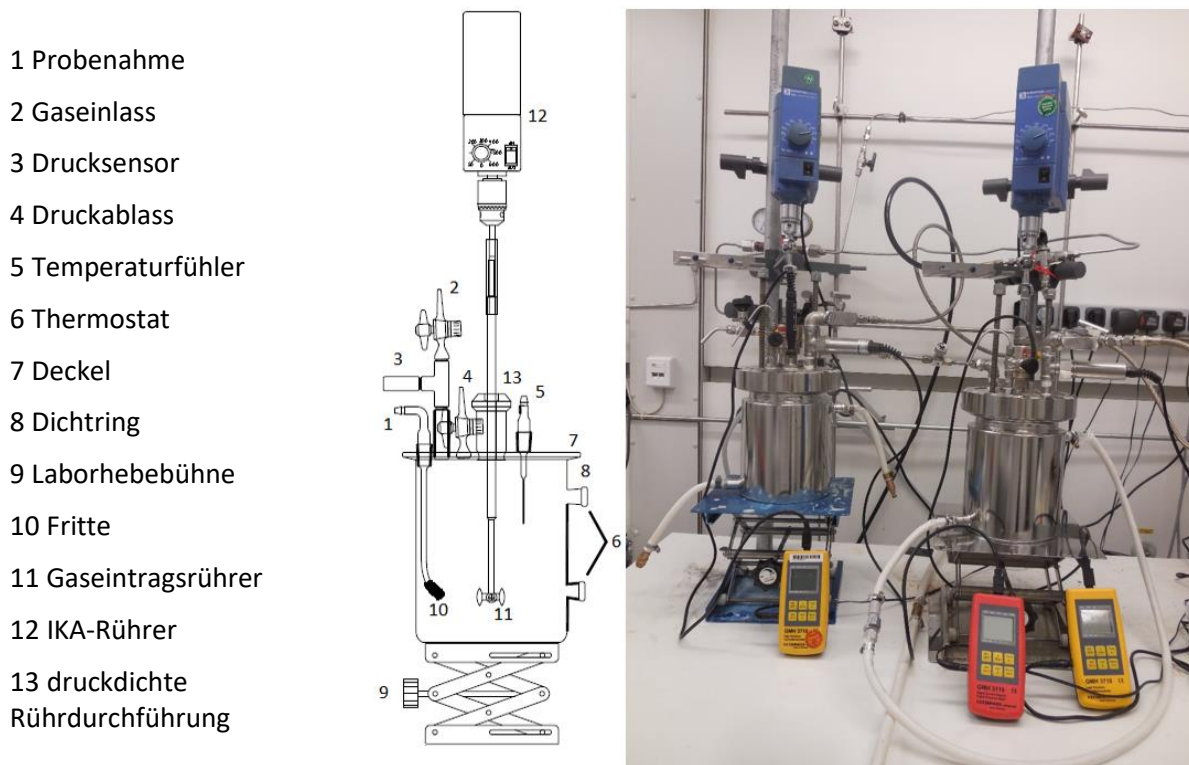


Abbildung 22: Darstellung der zur Hydrierung verwendeten Druckreaktoren

Standardbedingungen für die Hydrierung von Itaconsäure

1000 mL einer 100 g/L Itaconsäurelösung mit 1 g 5 % Pd/Pt-Katalysator wurden im Druckreaktor auf 40 °C temperiert. Die im Reaktor vorliegende Luft wurde mit Stickstoffgas über 30 Sekunden aus dem Reaktor gespült und die Dichtigkeit des Reaktors durch anlegen von 6 bar Stickstoffgas überprüft. Der Reaktor wurde mit Wasserstoffgas 30 Sekunden gespült und anschließend ein Wasserstoffdruck von 5 bar angelegt. Die Rührerdrehzahl wurde mit einem Handtachometer auf 1600 U/min eingestellt. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Probenahmen verfolgt. Die Analytik erfolgte per HPLC in dem unten angegebenen System. Die Versuchsparameter Temperatur, Wasserstoffdruck, Itaconsäurekonzentration, Rührgeschwindigkeit, Katalysatormenge und das Trägermaterial sowie die Herstellungsmethode des Katalysators wurden variiert.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} wird als Verhältnis zwischen umgesetzter Stoffmenge eines Reaktanden zur Reaktionszeit angegeben:

$$r_{eff} = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge eines Reaktanden}}{\text{Reaktionszeit}} \quad (26)$$

$$r_{eff} = \frac{1}{v_i} \frac{dn}{dt} \quad (27)$$

Für heterogen katalysierte Reaktionen gilt:

$$r_{eff} = \frac{1}{v_i m_{Kat}} \frac{dn}{dt} \quad (28)$$

Da die Aktivität eines Katalysators die umgesetzte Menge eines Reaktanden in der Reaktionszeit beschreibt, kann Gleichung (28) umgeschrieben werden zu:

$$a_{max, spez} = \frac{1}{v_i m_{Kat}} \frac{dn}{dt} \quad (29)$$

Dabei wird die spezifische maximale Aktivität eines Katalysators $a_{max, spez}$ auf die verwendete Katalysatormenge m_{Kat} bezogen. Somit gibt die maximale spezifische Aktivität eines Katalysators $a_{max, spez}$ die Aktivität eines Katalysators bezogen auf die Katalysatormenge m_{Kat} an.

Isolierung der Methylbernsteinsäure

Der Katalysator wurde über eine Fritte der Porosität 5 von der Reaktionslösung getrennt und die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer von 1000 mL auf ca. 150 mL eingengt. In einer Kautexflasche wurde die eingengte Lösung bei 5 °C über Nacht gekühlt. Die ausgefallene Methylbernsteinsäure wurde mit einer Fritte mit der Porosität 4 abfiltriert und mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen. Anschließende Trocknung erfolgte bei 60 °C im Trockenschrank über Nacht.

Decarboxylierung von Itaconsäure

Die Decarboxylierung wurde in einem wässrigen System bei Temperaturen von 200°C bis 375°C in einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor, einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor mit Wasserdampferzeuger (nicht abgebildet) und zwei kontinuierlich betriebenen Reaktorsystemen untersucht (Abbildung 23). Der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor wurde für Versuche mit und ohne Katalysator im Temperaturbereich von 200-300 °C verwendet. Der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor mit Wasserdampferzeuger wurde zur Untersuchung der Senkung der Aufheizzeit bei der Temperatur 250 °C verwendet. Der Rohreaktor wurde für Temperaturen im Bereich 250-375 °C ohne Katalysator verwendet. Der Festbettreaktor wurde für Versuche mit Katalysatorfüllung im Temperaturbereich von 250-375 °C verwendet. Der Fluss in den kontinuierlich betriebenen Reaktoren wurde durch eine HPLC-Pumpe des Herstellers Knauer (Typ K-501) eingestellt. Der Druck wurde mit einem Rückdruckhalteventil des Herstellers IDEX Health & Science (Typ P-880) eingestellt.

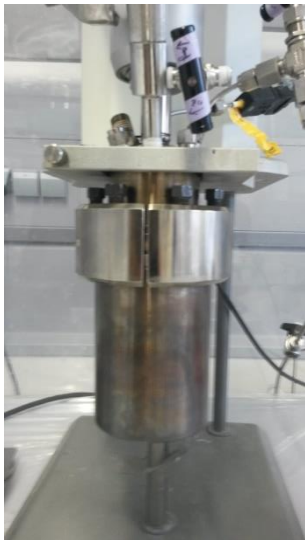


Abbildung 23: Reaktoren für die Decarboxylierung von Itaconsäure: links: Absatzweise betriebener Rührkesselreaktor; Mitte: Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor; rechts: Kontinuierlich betriebener Festbettreaktor

Als Standardreaktionsansatz wurde 5% Itaconsäurelösung verwendet. Der pH-Wert wurde bei Raumtemperatur vor der Reaktion mit NaOH eingestellt und die Reaktion durchgeführt. Die Änderung des pH-Wertes mit der Temperatur wurde nicht berücksichtigt.

4.2. Synthese der Polymerbausteine und Polymere

Synthese der UP-Harze

Sofern nicht anders angegeben wurde die unten aufgeführte Standardprozedur zur Synthese der UP-Harze verwendet. Zur Synthese wurde ein 250 mL Planflansch-Reaktionsgefäß mit Mehrhalsplanflanschdeckel DN 60 verwendet. Zur Temperaturmessung des Reaktionssystems wurden Thermofühler Typ K genutzt. Die Heizung erfolgte über einen Heizpilz mit Temperaturregelung. Rührung erfolgte über ein KPG-Rührwerk mit KPG-Rührhülse und KPG-Rührwelle. Die destillative Entfernung von Wasser während der Synthese wurde mit einer Destillationsbrücke mit Vorstoß und Spinne durchgeführt.

In einem 250-mL-Planflansch-Reaktionsgefäß aus Glas wurden Itaconsäure (130,10 g; 1 mol) und 2-Methylhydrochinon (124,2 mg; 1 mmol) unter Stickstoff als Inertgas vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1,3-Propandiol (83,6 g; 1,1 mol) wurde auf 180 °C erhitzt und der Druck auf 800 mbar reduziert. Entstehendes Wasser wurde destillativ entfernt. Über 120 min wurde der Druck auf 100 mbar abgesenkt. Anschließend wurde der Druck langsam auf 1 mbar abgesenkt, mit Stickstoff belüftet, der Katalysator Tetrabutyltitanat (340,4 mg; 1 mmol) zugegeben und der Druck über 30 min auf 0,2 mbar reduziert und für 90 min gehalten. Nach Abschluss der Reaktion wurde mit Stickstoff belüftet. Das Produkt wurde als hochviskose, gelbe Flüssigkeit erhalten und in Schottflaschen dunkel gelagert.

Synthese der Reaktivverdünner

In einem 500 mL Rundkolben mit Magnetrührstab, Wasserabscheider und Rückflusskühler wurden 100 mL Toluol, 72,86 g (0,56 mol) Itaconsäure, die dreifache Stoffmenge des entsprechenden Alkohols (1,68 mol) (Ethanol bzw. 2-Propanol) und 5,32 g (5 mol%) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gegeben und unter Rühren über 20 Stunden am Wasserabscheider bei einer Temperatur von 120 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Aufreinigung

Das Lösungsmittel Toluol und nicht reagierter Alkohol wurden über eine Destillationsbrücke bei Normaldruck abdestilliert. Im Destillationskolben bleibt das Rohprodukt als farblose Flüssigkeit zurück. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels Vakuumdestillation ($p = 0,44$ bar, $T = 61$ °C) aufgereinigt und in der GC-MS analysiert. Es wurden Ausbeuten von 60 % (2-Propanol) und 61 % (Ethanol) erhalten.

Formulierung und Härtung der UP-Harze

20 g des UP-Harzes wurde in einem 50 mL Falcontube mit 40 wt.-% (8 g) des Reaktivverdünners vermischt. Zu dieser Masse wurde 1 wt.-% einer 1 % Cobaltoktoat und 2 wt.-% Methylethylketonperoxid (MEKP) zugegeben. Das formulierte Harz wurde bei 8000 U/Min über eine Minute zentrifugiert um eine blasenfreie Einfüllung in die Formmasse zu ermöglichen. Es wurden Formkörper der Größen (3,5·10·80 mm für Biegeprüfungen), (3,5·12,5·60 mm für DMA-Versuche) und (3,5·10·170 mm für Zugversuche) hergestellt. Die Härtung in der Prüfkörperform erfolgte über 20 Stunden bei 40 °C und anschließend bei 100 °C über 48 Stunden. Die hergestellten Prüfkörper wurden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften mit den unten aufgeführten Prüfmethoden analysiert.

4.3. Analytik

4.3.1. HPLC

Die HPLC-Analytik erfolgte über ein HPLC-System der Firma Shimadzu. Die einzelnen Systemkomponenten und Einstellungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:HPLC-Systemkomponenten

Systemkomponente / Variable	Bezeichnung / Wert
Trennsäule	BIO-RAD Aminex HPX 87 H
Zwei Vorsäulen	BIO-RAD Safe Guard HPX
Säulenofen	Techlab GT 0543
UV-Detektor	Shimadzu SPD-10AV
RI-Detektor	Merck L-7490
Pumpe	Shimadzu LC-10AT VP
Autosampler	Holland Spark Midas
Laufmittel	5 mmol Schwefelsäure
Temperatur	15 °C(Hydrierung),60 °C Decarboxylierung
Flussrate	0,35 mL/Min (Hydrierung) 0,6 mL/Min (Decarboxylierung)
UV-Wellenlänge	240 nm

4.3.2. Charakterisierung der ungesättigten Polyesterharze und ihrer Bausteine

NMR zur Analyse der Polymere / Reaktivverdünner

^1H , ^{13}C , DEPT 135 NMR Spektren und zweidimensionale NMR Experimente (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) wurden in CDCl_3 auf einem DRX-400, AV III-400 und AV II-600 (Bruker) mit 600 MHz für ^1H , und 150 MHz für ^{13}C Messungen aufgenommen. Tetramethylsilan (TMS) wurde als Standard verwendet.

GC-MS zur Analyse der Monomere / Reaktivverdünner

Die gaschromatographischen Messungen (GC) wurden an einem GC-14A Gaschromatograph (Shimadzu) mit einem AS12 Autosampler (Shimadzu) und einem Flammenionisations-Detektor (FID) (Shimadzu) durchgeführt. Die Trennung der Analyten erfolgte über eine DB-5 Säule (95 % Dimethylpolysiloxan, 5 % Diphenylpolysiloxan) als fester Phase und Helium (Flow 1 mL/min) als mobiler Phase. Die Probe (100 μL , 1 mg/mL) wird bei der Injektion (Split 1:100) auf 250 °C erhitzt. Die Probe eluiert während des Temperaturprogramms (1 min 50 °C, Aufheizung 10 K/min auf 130 °C, Aufheizung 30 K/min auf 370 °C, 5 min 370 °C) und die einzelnen Komponenten werden vom FID (375 °C) detektiert.

Rheometer

Die rheometrischen Messungen der flüssigen UP-Harze wurden mit einem Discovery Hybrid Rheometer 2 (TA Instruments) mit parallelen Platten (Durchmesser 25 mm) mit einem Abstand von 1000 μm durchgeführt. Es wurde eine Fließkurve bei 23 °C im Bereich von 0,1 bis 100 s^{-1} aufgenommen und die Nullviskosität als Grenzwert der Viskositätsfunktion ermittelt.

GPC

Die Messungen mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden an einem Gerätesystem bestehend aus einer HPLC-Pumpe (Sykam), Degaser (Sykam), Autosampler (Sykam), Brechungsindex-

(Merck LaChrom L-7490) und UV-Detektor (Shimadzu) und drei Trennsäulen von Agilent Technologies (PLgel-Vorsäule (5 µm, 50·7,5 mm), PLgel (5 µm, 500 Å 300·7,5 mm) und eine OligoPore-Säule (300·7,5 mm) in Reihe durchgeführt.

Kalibriert wurde mit engverteilten Polystyrolstandards (Polymer Laboratories) im Bereich von 580 bis 38100 g/mol. Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel mit einer Probenkonzentration von 2 g/L (50 µL Probenschleife) und einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt und mit der Chromatographica Software ausgewertet.

DMA

Die dynamisch-mechanischen Analysen wurden mit dem Rheometer Discovery Hybrid Rheometer HR-2 (TA Instruments) im Torsionsmodus durchgeführt. Die Messung des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') und somit $\tan \delta$ der ausgehärteten UP-Harze bei einer Frequenz von 10 Hz und konstant steigender Temperatur deformationsgesteuert gemessen. Das Maximum von $\tan \delta$ der 2. Aufheizung wird als Glasübergangstemperatur T_g definiert, welche ein Index für eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften der getesteten Materialien ist.

Mechanische Eigenschaften

Die hergestellten Prüfkörper wurden mit einer Materialprüfmaschine (Zwick Roell Typ 1445) untersucht. Das mechanische Verhalten der Prüfkörper wurde bis zum Bruch in Form von Biegeversuchen in Anlehnung an DIN EN ISO 178 und Zugversuchen in Anlehnung an DIN EN ISO 527-2 ermittelt. Aus den durchgeführten Zugversuchen und dem ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramm wurden das Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung als Kriterien für einen Vergleich untereinander bewertet. Beim Biegeversuch wurden das Biegemodul und die Biegefestigkeit der Prüfkörper untereinander verglichen.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Katalytische Derivatisierung von Itaconsäure

5.1.1. Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure

In diesem Abschnitt der Arbeit wird die Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure (MSA) nach Abbildung 10 mit Edelmetallkatalysatoren beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden ein Katalysatorscreening und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen.

5.1.2. Vorversuche zur Katalysatorentwicklung

Im Rahmen der Katalysatorentwicklung wurde ein Screening nach der Art des katalytisch aktiven Metalls durchgeführt. Hierzu wurde zunächst Al_2O_3 als Trägermaterial gewählt und für die Untersuchungen mittels Nassimprägnierung (NIMP) mit dem Metall beladen. Die Untersuchung der Metallart für die Hydrierung wurde auf Platin und Palladium, sowie einen Bimetallkatalysator dieser beiden begrenzt. Der Einsatz eines Pt-Pd-Bimetallkatalysators zeigte dabei die größten Aktivitäten dieser drei untersuchten Systeme. Die Metallbeladung wurde variiert, wobei Metallbeladungen von 1 wt.-% und 5 wt.-% untersucht wurden. Unter Einsatz von 1 g Katalysator wurden akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten ab einer Metallbeladung von 5 wt.-% erreicht. Die Hydrierung von 50 g Itaconsäure bei 40 °C unter Atmosphärendruck zeigte mit 1 g des 5 % Pd-Pt/ Al_2O_3 -Bimetallkatalysators nach 4 Stunden vollständige Ausbeuten zu Methylbernsteinsäure (Abbildung 24). Die Zwischenergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zwischenergebnisse zur Hydrierung mit 1 % und 5 % Metallkatalysatoren; 1 g Katalysator (NIMP), 1 bar H_2 , 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen

Katalysator	Reaktionszeit [min]	Umsatz [%]	Selektivität MSA [%]
1 % Pt/ Al_2O_3	315	20,6	97
1 % Pd/ Al_2O_3	315	46,5	89
1 % Pd-Pt/ Al_2O_3	315	57,7	100
5 % Pt/ Al_2O_3	180	32,8	100
5 % Pd/ Al_2O_3	180 / 240	55,3 / 74,4	83,5 / 87,9
5 % Pd-Pt/ Al_2O_3	180 / 240	72,8 / 100	96,7 / >99,8

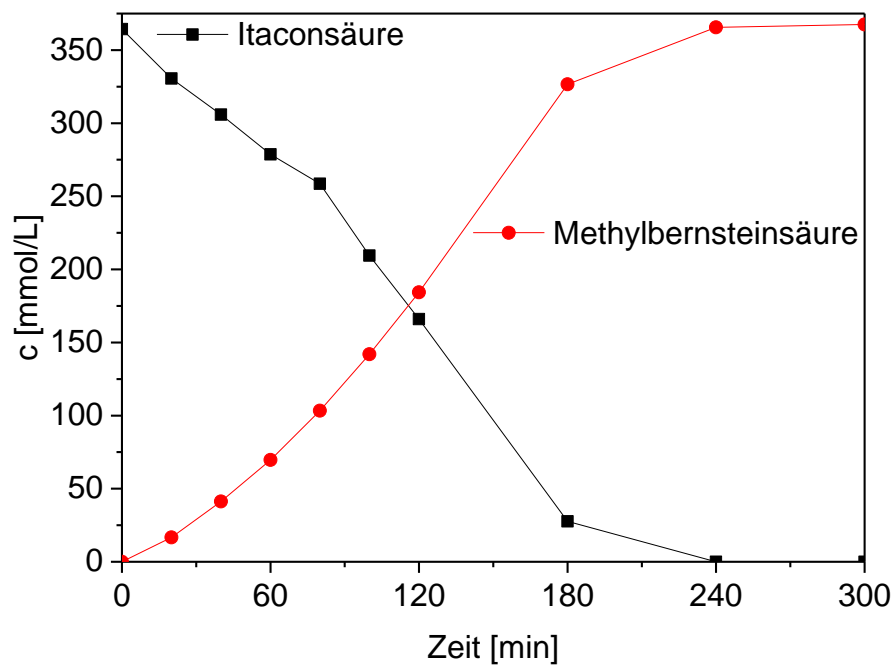


Abbildung 24: Reaktionsverlauf im Glasreaktor 1 g 5 % Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysator(NIMP), 1 bar H_2 , 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass mit dem Katalysator 5 % Pd/ Al_2O_3 im Vergleich zum Katalysator 5 % Pt/ Al_2O_3 im Reaktionsverlauf aus dem Edukt Itaconsäure (IA) neben den Hauptprodukt Methylbernsteinsäure (MSA) zunächst eine stärkere Bildung von Mesaconsäure (MCA) und Citraconsäure (CCA) stattfindet (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 26).

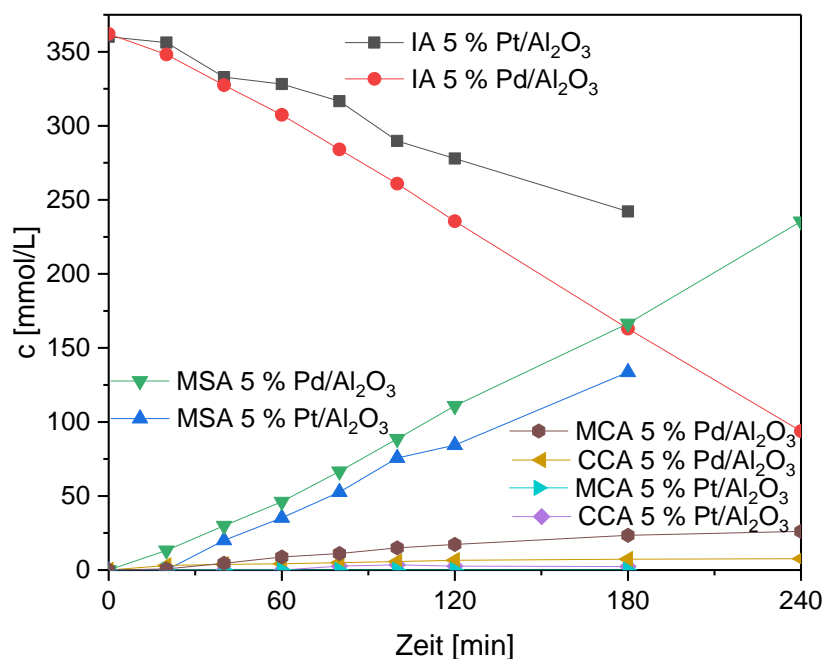


Abbildung 25: Reaktionsverlauf im Glasreaktor 1 g 5 % Pd/Al₂O₃-Katalysator(NIMP) und 1 g 5 % Pt/Al₂O₃-Katalysator(NIMP) im Vergleich, 1 bar H₂, 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen

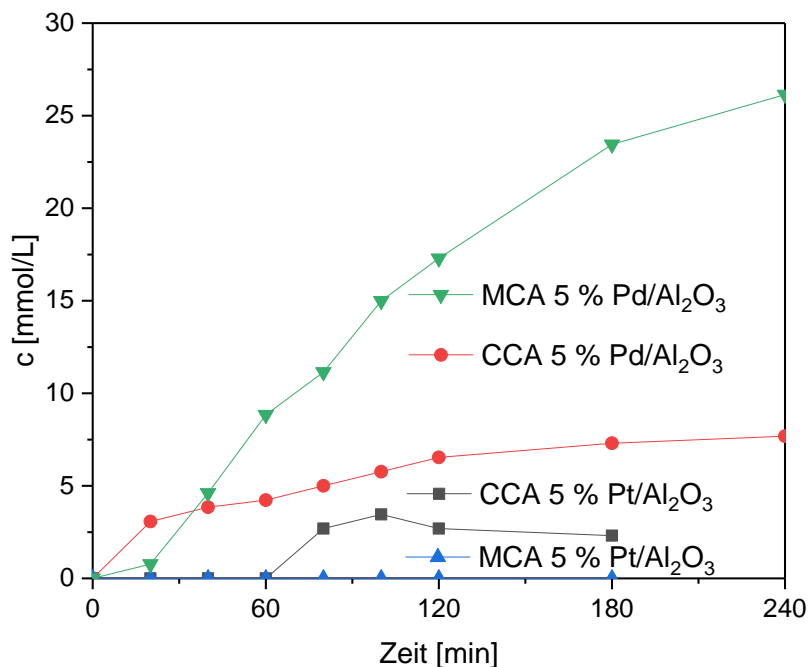


Abbildung 26: Reaktionsverlauf im Glasreaktor, Bildung von MESA- und CITRA-CONSAURE 1 g 5 % Pd/Al₂O₃-Katalysator(NIMP) und 1 g 5 % Pt/Al₂O₃-Katalysator(NIMP) im Vergleich, 1 bar H₂, 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen

Die Isomerisierung von Itaconsäure zu Citraconsäure und Mesaconsäure führt dazu, dass im Reaktionsverlauf zwischenzeitlich geringere Selektivitäten mit dem Katalysator 5 % Pd/Al₂O₃ erreicht

werden (vgl. Tabelle 4) bzw. längere Reaktionszeiten für einen vollständigen Umsatz nötig werden. Ausgehend von den Ergebnissen in Tabelle 4 wurden alle nachfolgenden Versuche mit Pd/Pt-Bimetallkatalysatoren durchgeführt.

5.1.3. Entwicklung eines stabilen und aktiven Katalysators für die Hydrierung von Itaconsäure

Das Katalysatorscreening umfasst die Untersuchung verschiedener Trägermaterialien und Präparationsmethoden. Zur Charakterisierung der Katalysatoren und Reaktionseigenschaften und Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden Parameter wie Temperatur, Konzentration der Reaktanden Itaconsäure und Wasserstoff und Katalysatormenge variiert und untersucht.

Sofern nicht anders angegeben wurde die Hydrierung von Itaconsäure unter den oben beschriebenen Standardbedingungen durchgeführt.

Zur Untersuchung der Trägersubstanz wurden die Katalysatorträger Al_2O_3 , CeO_2 und SiO_2 verschiedener Hersteller gewählt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Materialeigenschaften der zur Hydrierung verwendeten Trägermaterialien (nach Datenblatt des Herstellers)

Material	Al_2O_3	CeO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2
Bezeichnung	Puralox KR-90	n. a.	XWP 250 A	Norpro 300 μm	Sipernat 22
Hersteller	Sasol	ChemPur	Grace	Saint- Gobain	Evonik
Träger-Gehalt	97,5 %	99,9 %	n. a.	97,4 %	97,0 %
Spezifische Oberfläche (BET)	89,0 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	4,8 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	285 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	82,1 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	190 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
Porenvolumen	0,63 $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$	0,27 $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$	1,8 $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$	0,46 $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$	1,5 $\frac{\text{mL}}{\text{g}}$
Porendurchmesser	24,8 nm	220 nm	25 nm	30 nm	10 -30 nm
Ladungsnullpunkt	pH 8-10	pH 4,3	n. a.	n. a.	n. a.
Partikelgröße d50 [μm]	< 90	n. a.	80	1000	120

Das SiO_2 des Herstellers Saint Gobain weist mit ca. 1 mm eine deutlich größere Partikelgröße als die anderen Träger auf. Zur Vermeidung einer Limitierung durch Porendiffusion wurde der Träger mit einer Kugelmühle (Typ: Retsch S100) und einem Rüttelsieb (Typ: Retsch AS 200) in verschiedene Korngrößen aufgeteilt. Die Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 50-63 μm wurden zur weiteren Untersuchung verwendet.

5.1.3.1. Untersuchung der Imprägnierungsmethode

Die Wahl der Herstellungsmethode hat einen bedeutenden Einfluss auf die Aktivität eines Katalysators. Zur Wahl stehen im allgemeinen die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methoden der Katalysatorherstellung. In dieser Arbeit wurden die Nassimprägnierung (NIMP) und die Trockenimprägnierung (IW) angewendet und die Ergebnisse der hergestellten Katalysatoren

gegenübergestellt. In Abbildung 27 und Abbildung 28 ist der nach der IW-Methode hergestellte 5 % Pd/Pt-SiO₂- Katalysator dargestellt.



Abbildung 27: 5 % Pd/Pt-SiO₂-Katalysator vor der Reduzierung (IW-Methode)



Abbildung 28: 5 % Pd/Pt-SiO₂-Katalysator nach der Reduzierung (IW-Methode)

Zunächst wurde die Standard-NIMP-Methode zur Herstellung von Katalysatorträgern angewendet und die Katalysatoren in der Hydrierung von Itaconsäure bei Standardreaktionsbedingungen eingesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 6 zusammengefasst. Dabei ist anzumerken, dass die Hydrierung von Itaconsäure in jedem der durchgeführten Versuche mit vollständiger Ausbeute zu Methylbernsteinsäure abgelaufen ist.

Tabelle 6: Ergebnisse der Hydrierung mit Katalysatoren hergestellt nach der Standard-NIMP-Methode, 2 bar H₂-Druck, 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen

Trägermaterial	Metallbeladung	eingesetzte Katalysatormenge [g]	max. spezifische Aktivität $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$
Al ₂ O ₃	5 % Pd/Pt	0,5	665
CeO ₂	5 % Pd/Pt	0,5	439

Die Katalysatoren auf den Trägermaterialien Al₂O₃ und CeO₂ wiesen nach der Herstellung ein homogenes dunkelgraues Aussehen auf. Die Nassimprägnierung ist für diese Trägermaterialien eine geeignete Methode um aktive Katalysatorspezies zu erzeugen. Bei der Imprägnierung der SiO₂-Katalysatorträger konnte mit der Standard-NIMP-Methode kein homogen aussehender Katalysator erhalten werden. Die inhomogene Erscheinung des Katalysators ist vermutlich auf eine mangelnde Adsorption der Metallspezies auf der Trägoberfläche zurückzuführen. Daher wurde versucht, die Adsorption der Metallspezies durch Veränderung des pH-Wertes der Imprägnierlösung zu verbessern. Die Senkung pH-Wertes unterhalb des PZC vom SiO₂ wurde mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt. Es wurde ein pH-Wert von 0-1 eingestellt und die NIMP-Methode durchgeführt. Nach Trocknung lag der Katalysator als inhomogener Katalysator vor und konnte nicht in der Hydrierung eingesetzt werden.

Eine Steigerung des pH-Wertes der Imprägnierlösung mit NaOH hat zur Folge, dass Hydroxylgruppen des SiO₂ Protonen abspalten und die SiO₂-Oberfläche negativ geladen vorliegt. Das führt dazu, dass nur positiv geladene Komplexionen an der Oberfläche adsorbieren (Guido Mul and J. A. Moulijn 2005).

Eine Steigerung des pH-Wertes mit NaOH und Imprägnierung des SiO₂ mit einer Lösung aus Pt(NH₃)₄Cl₂ und Pd(NH₃)₄Cl₂ wurden durchgeführt. In den hier verwendeten Salzen liegt eine positiv geladene Metallspezies vor ($Pt(NH_3)_4^{2+}$ bzw. $Pd(NH_3)_4^{2+}$). Dies sollte zu einer verbesserten Adsorption der Metalle an der negativ geladenen SiO₂-Oberfläche führen. Nach Trocknung lag der Katalysator als homogener Katalysator vor und wurde in der Hydrierung von Itaconsäure verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ergebnisse der veränderten NIMP-Methode, 2 bar H₂, 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen

Trägermaterial	Metallbeladung	Katalysatormenge [g]	max. spezifische Aktivität $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$
Norpro 300 µm	5 % Pd/Pt	2	132
XWP 250 A	5 % Pd/Pt	0,5	351
Sipernat 22	5 % Pd/Pt	1	185

Die drei SiO₂-Katalysatorträger erwiesen sich durch die Veränderung des pH-Wertes der Imprägnierlösung und der Metallsalze nach der Imprägnierung als aktive Katalysatoren in der Hydrierung von Itaconsäure. Die max. spezifische Aktivität ist jedoch geringer als die erreichte max. spezifische Aktivität der Katalysatoren auf den Trägermaterialien Al₂O₃ und CeO₂. Die geringere Aktivität kann auf die Metallpartikelgröße und -verteilung auf dem Trägermaterial zurückzuführen sein, da größere Metallpartikel meist eine geringere Aktivität hervorrufen. Infolge der oben dargestellten Ergebnisse wurde die Trockenimprägnierung (IW) als alternative Methode zur Katalysatorherstellung untersucht.

Die Trockenimprägnierung wurde mit der oben beschriebenen IW-Standardprozedur mit den gewählten Katalysatorträgern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Hydrierung mit mittels Standard-IW-Methode hergestellten Katalysatoren, 2 bar H₂, 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen

Trägermaterial	Metallbeladung	Katalysatormenge [g]	max. spezifische Aktivität $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$
Al ₂ O ₃	5 % Pd/Pt	1	287
CeO ₂	5 % Pd/Pt	1	228
XWP 250 A	5 % Pd/Pt	1	411
Sipernat 22	5 % Pd/Pt	1	489

Der Katalysatorträger Norpro 300 µm wurde nicht in der Hydrierung eingesetzt, da nach der Reduzierung ein inhomogener Katalysator vorlag. Die höchste Aktivität in dieser Versuchsreihe wurde mit dem Katalysatorträger Sipernat 22 erreicht. Die Ergebnisse aus Tabelle 8 zeigen, dass die IW-Methode für die Katalysatorträger XWP 250 A und Sipernat 22 besser geeignet ist, als die

Nassimprägnierung (Tabelle 7). Für das Al_2O_3 - und CeO_2 -Trägermaterial wurden im Vergleich zur Standard-NIMP-Methode geringere Aktivitäten erhalten. In den weiteren Versuchen zu der IW-Methode wurde das SiO_2 -Trägermaterial daher bevorzugt untersucht.

Analog zu der Versuchsreihe mit Aminsäuren bei der Nassimprägnierung wurde eine Versuchsreihe mit identischen Aminsäuren der Metalle Platin und Palladium für die Trockenimprägnierung durchgeführt, um zu untersuchen, ob ebenfalls eine Steigerung der Aktivität möglich ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Katalysatoren hergestellt nach IW-Methode mit Aminsäuren (IW-Methode mit $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 2 bar H_2 , 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

Trägermaterial	Metallbeladung	Katalysatormenge [g]	max. spezifische Aktivität $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$
XWP 250 A	5 % Pd/Pt	2	127
Sipernat 22	5 % Pd/Pt	1	214

Der Katalysatorträger Norpro 300 μm wurde nicht in der Hydrierung eingesetzt, da nach der Reduzierung ein inhomogener Katalysator vorlag. Die erreichten Aktivitäten der so hergestellten Katalysatoren liegen niedriger als die Aktivitäten die bei der Standard IW-Methode erreicht wurden. Während der Reduzierung im Röhrenofen kondensierte im hinteren kalten Teil des Ofens ein weißer Feststoff aus. Da Aminsäuren verwendet wurden, können erhöhte Temperaturen im Röhrenofen die Entstehung von NH_4Cl aus NH_3 und HCl fördern, welches sich im kalten Abschnitt des Ofens ablagert. Das entstandene NH_4Cl kann der Grund für eine geringere Aktivität der Katalysatoren sein, da Poren des Katalysators zugesetzt werden können und so eine effektive Reduzierung der Metallpartikel verhindert wird. Es wurde versucht das NH_4Cl durch eine Calcinierung des Trägermaterials XWP 250 A mit den aufgetragenen Metallsalzen bei 800 °C vor der Reduzierung zu entfernen. Eine Steigerung der max. spezifischen Aktivität auf 191 $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$ lässt jedoch den Schluss zu, dass mit dieser Methode keine signifikante Steigerung der Aktivität möglich ist.

Ausgehend von den erzielten Aktivitäten wurde eine Auswahl der Katalysatoren vorgenommen, um eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchzuführen. Es wurden die Katalysatorträger Al_2O_3 KR90 und SiO_2 (XWP 250 A und Sipernat 22) für weitere Versuche ausgewählt. Um die Stabilität der Katalysatorträger in der Reaktionslösung bewerten zu können, wurden ICP-OES-Messungen der Reaktionslösungen nach der Hydrierung zur Bestimmung der Elementgehalte durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Elementgehalte der Reaktionslösungen aus ICP-OES Messungen

Trägermaterial	Präparations- bedingungen	Al-Gehalt $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Si-Gehalt $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Pd-Gehalt $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Pt- Gehalt $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$
KR90	Standard- NIMP	3,97	0,15	0,02	0,13
XWP 250 A	Standard-IW	0,22	0,98	0,92	0,70
Sipernat 22	Standard-IW	0,17	0,73	0,18	0,01

Die gemessenen Elementgehalte der Reaktionslösungen können für eine Bewertung der Stabilität der verwendeten Trägermaterialien und des Metallleachings herangezogen werden. Es ist zu erkennen, dass bei dem Al_2O_3 -Trägermaterial erhöhte Al-Werte in der Reaktionslösung vorliegen. Dies lässt auf eine Auflösung des Al_2O_3 -Trägermaterials in der Reaktionslösung unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierung schließen. Die Reaktionslösungen der SiO_2 -Trägermaterialien, sowohl des XWP 250 A als auch das Sipernat 22 weisen einen Si-Gehalt von unter 1 mg/L auf. Das Ergebnis weist auf eine größere Stabilität der SiO_2 -Trägermaterialien als des Al_2O_3 -Trägermaterials in der Reaktionslösung und den Reaktionsbedingungen hin. Ein weiteres wichtiges Kriterium, um die Stabilität eines Katalysators bewerten zu können, ist das Metallleaching. Für eine Aussage dazu kann der Metallgehalt der Reaktionslösungen herangezogen werden. Anhand der Daten aus Tabelle 10 ist zu erkennen, dass ein erhöhter Metallgehalt in der Reaktionslösung aus der Reaktion mit dem Katalysatorträger XWP 250 A im Vergleich zu den anderen Katalysatorträgern vorliegt. Erhöhte Metallgehalte in der Lösung weisen auf ein Metallleaching d. h. zu einem Verlust der aktiven Komponente eines Katalysators hin.

Mithilfe der ermittelten Elementgehalte in den Reaktionslösungen aus Tabelle 10 und den Aktivitäten der Katalysatoren wurde das Trägermaterial Sipernat 22 für die Optimierung der Hydrierung ausgewählt.

Die Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung ist ein weiteres wichtiges Kriterium für einen effektiven Prozess. Daher wurde eine Versuchsreihe mit dem ausgewähltem Katalysatorträger Sipernat 22 zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit und zusätzlich zur Lagerungsstabilität des Katalysatorprecursors durchgeführt.

Eine Charge des Katalysatorprecursors wurde nach IW-Standardbedingungen hergestellt und vor der Reduktion über einen Zeitraum von 12 und 54 Tagen gelagert. Anschließend wurde die Reduktion und Reaktion bei Standardbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Katalysatoren (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) hergestellt nach IW Methode mit PdCl₂ und PtCl₄, 2 bar H₂, 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen

Katalysator/ Charge	Dauer der Lagerung [d]	max. spezifische Aktivität $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$
Sipernat 22 / 1	1	489
Sipernat 22 / 2	1	474
Sipernat 22 / 2	12	384
Sipernat 22 / 2	54	374

Die Aktivitäten der hergestellten Katalysatoren aus Tabelle 11 zeigen zwischen den einzelnen Chargen keine signifikanten Unterschiede nach einem Tag Lagerung auf. Die Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung ist somit gegeben. Die Lagerung des Katalysators wirkt sich anfangs negativ auf die Aktivität des Katalysators aus, sodass die Aktivität nach zwölf Tagen Lagerung auf einen Wert von 384 $\left[\frac{g_{IA}}{h \cdot g_{Metall}} \right]$ herabsinkt. Nach 54 Tagen Lagerung ist kein großer weiterer Einfluss der Lagerung auf die Aktivität zu erkennen. Die Abnahme der Aktivität kann auf eine Migration und Bildung von Agglomeraten der Metallspezies und somit eine Herabsenkung der aktiven Oberfläche zurückzuführen sein. Da ein negativer Einfluss erkennbar ist, wurde bei der Optimierung der Versuchsbedingungen für jede Versuchsreihe eine neue Katalysatorcharge hergestellt und vor dem Einsatz reduziert.

5.1.4. Optimierung der Hydrierung von Itaconsäure

Im Rahmen der Optimierung der Hydrierung von Itaconsäure wurden die Parameter Rührgeschwindigkeit, Katalysatorkonzentration, Konzentration der Reaktanden und Temperatur der Reaktionslösung untersucht. Jeder dieser Faktoren kann während der Reaktion limitierend wirken. Hierbei muss zwischen den Faktoren Konvektion, innerer und äußerer Stofftransport und der Mikrokinetik unterschieden werden. Die Konvektion beschreibt den Transport in der fluiden Phase und kann bei zu geringer Rührgeschwindigkeit oder Konzentration der Reaktanden limitierend wirken. Der äußere Stofftransport beschreibt den Stoffübergang zwischen den Phasen Gas und Flüssigkeit und den Übergang von Flüssigphase zum Katalysatorkorn (Filmdiffusion) und kann bei geringer Rührgeschwindigkeit limitierend wirken (vgl. Schritt 1 in Abbildung 7). Durch Variation der Rührgeschwindigkeit sollte dieser Aspekt der Limitierung untersucht werden. Dem äußeren Stofftransport schließt der innere Stofftransport (Porendiffusion) an (vgl. Schritt 2 in Abbildung 7). Um den Einfluss Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren wurden Katalysatorträger mit möglichst geringer Partikelgröße gewählt. Der Aspekt des äußeren Stofftransports sollte durch die Variation der Katalysatormenge untersucht werden. Durch Erhöhung der Katalysatormenge steigt die Anzahl der aktiven Zentren in der Reaktionslösung und die

Reaktionsgeschwindigkeit sollte bis zum Eintritt der äußeren Stofftransportlimitierung mit steigender Katalysatorkonzentration größer werden. Bei Eintritt der äußeren Stofftransportlimitierung sollte die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr proportional mit der Katalysatormenge zunehmen.

5.1.4.1. Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Die Rührgeschwindigkeit einer Reaktionslösung trägt neben der Katalysatormenge, dem Wasserstoffdruck, und der Temperatur entscheidend dazu bei, den Kontakt zwischen den Reaktanden zu gewährleisten. Speziell bei Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten werden für die Verteilung von Gas in der flüssigen Phase sogenannte Gaseintragsrührer verwendet. Im Fall der Hydrierung von Itaconsäure ist ein Gaseintragsrührer für den Eintrag von Wasserstoff in die Reaktionslösung unerlässlich. Ein wichtiges Kriterium für eine nicht geschwindigkeitslimitierende Reaktion ist die Rührgeschwindigkeit. Erst bei einer ausreichenden Rührgeschwindigkeit kann ein ausreichender Wasserstoffeintrag durch Bildung von kleinen Gasblasen ermöglicht werden. Durch die schnelle Rührung findet eine Erhöhung der Diffusionsoberfläche und Verringerung der Filmdiffusionsgrenzschichten statt (vgl. Abbildung 6). Folglich wird eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusion verringert.

Der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die maximale spezifische Aktivität wurde mit einer 10 % Itaconsäurelösung mit einem Reaktionsvolumen von 1 L in den beiden Edelstahlreaktoren durchgeführt. Dabei wurden Hydrierungen mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 - 1800 U/Min durchgeführt. Als Reaktionsparameter wurden die Standard-Parameter für die Hydrierung der Itaconsäure verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.

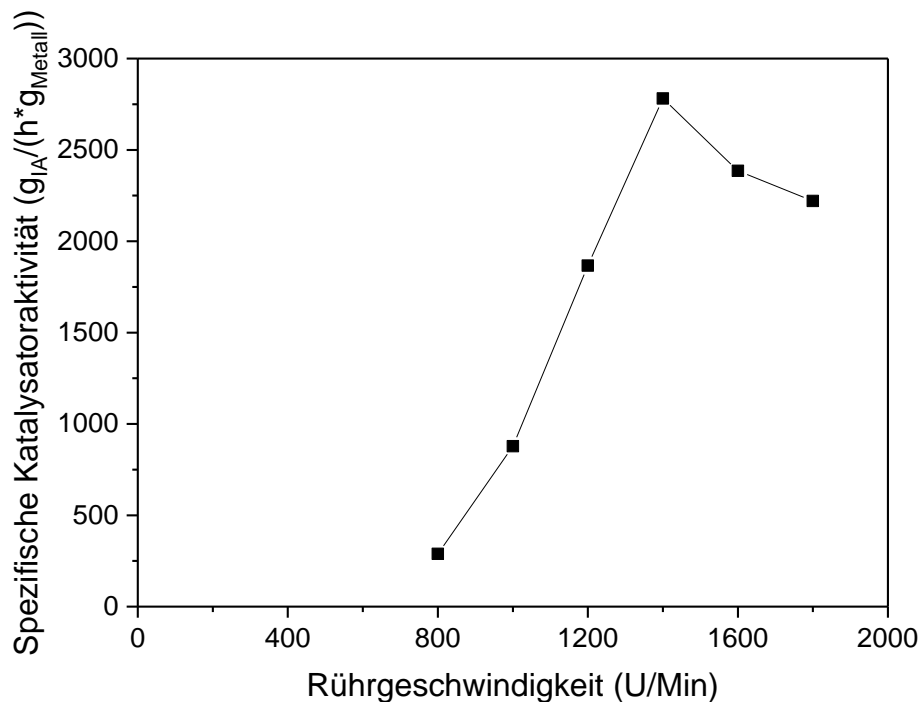


Abbildung 29: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die maximale spezifische Aktivität (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 1 g Katalysator, 5 bar H₂, 40 °C, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

In Abbildung 29 ist die spezifische Katalysatoraktivität gegen die Rührgeschwindigkeit aufgetragen. Mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 U/min wird nur eine geringe spezifische Katalysatoraktivität erreicht. Durch zu geringe Rührgeschwindigkeit wirkt die Filmdiffusion limitierend (vgl. Abbildung 7). Erst mit einer Erhöhung der Rührgeschwindigkeit kann die spezifische Katalysatoraktivität gesteigert werden. Durch die vermehrte Bildung von kleinen Gasblasen tritt eine Erhöhung der Oberfläche zwischen der Reaktionslösung und den Gasblasen ein. Eine größere Oberfläche hat zur Folge, dass Wasserstoff in der Reaktionslösung schneller nachgeliefert werden kann und eine größere spezifische Katalysatoraktivität erreicht wird. Mit steigender Rührgeschwindigkeit wird ein besserer Gaseintrag induziert und bis zu einer Rührgeschwindigkeit von 1400 U/min steigt die spezifische Katalysatoraktivität an. Bei dieser Rührgeschwindigkeit wurde eine Temperaturerhöhung von 3 °C beobachtet und so eine größere spezifische Aktivität als bei 1600 U/min erreicht. Daher wird dieser Wert als Ausreißer interpretiert. In allen anderen Versuchen wurde eine geringe Temperaturerhöhung von < 0,5 °C festgestellt. Ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Rührerdrehzahl von 1800 U/min ist auf einen Austrag von Katalysatorpartikeln aus der Reaktionslösung durch zu starke Rührung zu erklären. In diesem Versuchsteil wurden nach dem Versuch Katalysatorpartikel am oberen Dichtring des Reaktors vorgefunden, welche für die Reaktion nicht zur Verfügung standen. Daher wurde die Rührgeschwindigkeit von 1600 U/min als optimale Rührgeschwindigkeit für alle nachfolgenden Versuche ausgewählt.

5.1.4.2. Einfluss der Katalysatormenge

Die Hydrierung von Itaconsäure kann durch den Stofftransport der Reaktanden Wasserstoff und Itaconsäure limitiert werden. Hierbei spielt die Konzentration der Reaktanden in Lösung eine entscheidende Rolle. Da in den verwendeten Reaktionslösungen Itaconsäure im Überschuss vorliegt, kann die Hydrierung jedoch nur durch den vorhandenen Wasserstoff stofftransportlimitiert werden. Für eine wässrige Lösung unter 5 bar Wasserstoffdruck und 40 °C wird in der Literatur (W. Bierwerth 2009) eine gelöste Stoffmenge Wasserstoff von 0,00369 mol/L angegeben. In Lösungen von organischen Säuren kann dieser Wert geringer oder höher sein. Nach intensiver Literatursuche konnten jedoch keine verwendbaren Vergleichsdaten zur Wasserstofflöslichkeit in veränderlichen Substratkonzentrationen von organischen Säuren im wässrigen Medium gefunden werden. Mit einer Konzentration von 100 g/L ergibt sich für die verwendete Itaconsäure eine Stoffmenge von 0,7686 mol/L und die Reaktionsgleichung in Abbildung 30.

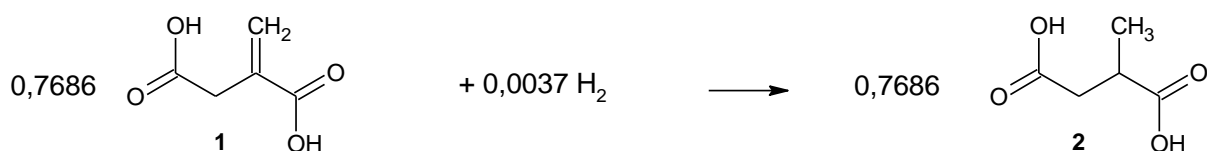


Abbildung 30: Reaktionsgleichung der angewendeten Mengen Itaconsäure und Wasserstoff bei 40 °C und 5 bar Wasserstoffdruck

Durch die bei der Hydrierung eingesetzte Katalysatormenge kann der äußeren Stofftransportlimitierung entgegengewirkt werden. Dabei bewirkt eine Erhöhung der Katalysatormenge die Anzahl der aktiven Zentren in der Reaktionslösung. Wird die Katalysatormenge weiter erhöht kann der Wasserstoff schließlich nicht mehr schnell genug aus der Lösung nachdiffundieren und die Katalysatormenge sollte keinen Einfluss mehr auf die Aktivität haben.

Die Versuche zur Katalysatormenge wurden mit Katalysatormengen von 250 mg bis 1250 mg und bei Standardbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

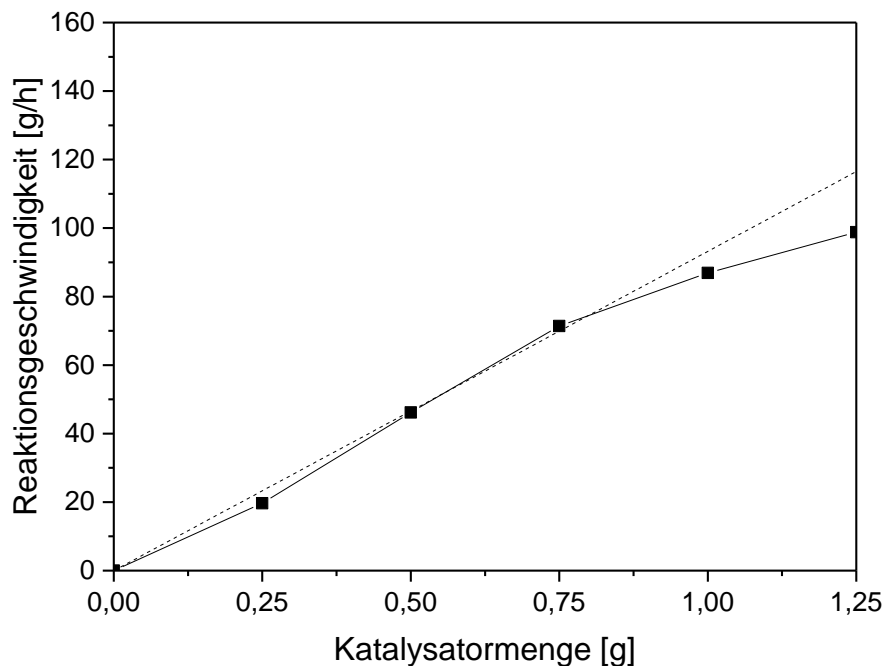


Abbildung 31: Einfluss der Katalysatormenge auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H₂, 40 °C, 1600 U/Min, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

Es ist ein linearer Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer Katalysatormenge von 0,75 g zu erkennen. In diesem Bereich wirkt die gelöste Wasserstoffmenge nicht stofftransportlimitierend. Es wird durch die geringe Katalysatormenge nur wenig gelöster Wasserstoff verbraucht und die gelöste Wasserstoffkonzentration sinkt nicht in einen für die Reaktion kritischen (stofftransportlimitierenden) Bereich. Es wird immer genug Wasserstoff aus der Gasphase nachgelöst. Wird die Katalysatormenge weiter erhöht, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht weiter linear an. Der Wasserstoff kann nicht so schnell aus der Gasphase in Lösung gehen wie er verbraucht wird und die gelöste Wasserstoffkonzentration nimmt ab. Es kommt zur Stofftransportlimitierung durch den zu langsamen Übergang von Wasserstoff aus der Gasphase in die gelöste Form. Um diese Stofftransportlimitierung zu verhindern, wurden für die weiteren Versuche Katalysatormengen von 500 mg verwendet.

5.1.4.3. Einfluss der Konzentration der Reaktanden

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Reaktanden wurden die Anfangskonzentrationen der Reaktanden variiert. In Abbildung 32 ist der Verlauf der max. spez. Aktivität gegen den Wasserstoffdruck dargestellt.

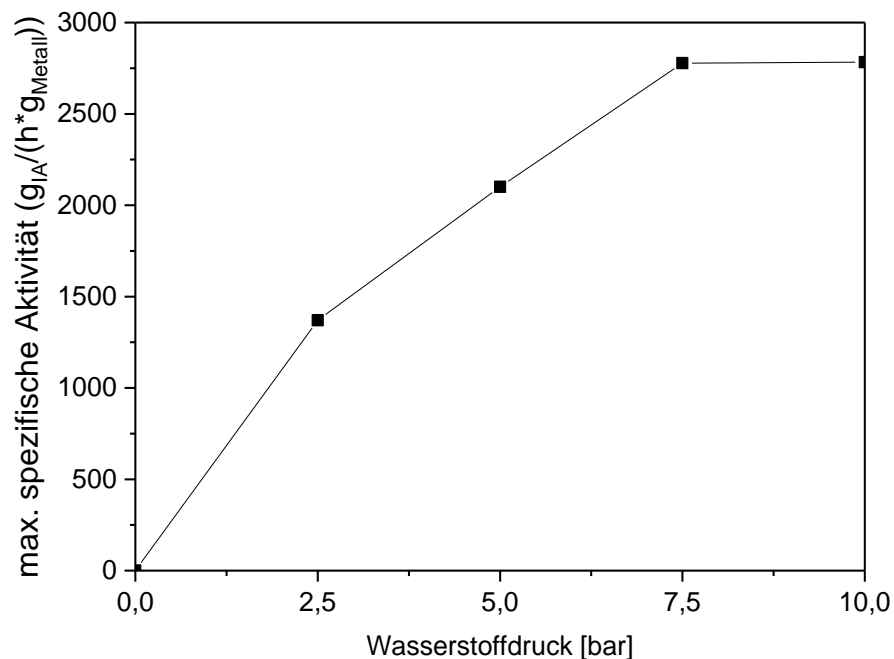


Abbildung 32: Max. spez. Aktivität in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,5 g Katalysator, 40 °C, 1600 U/Min, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

Mit steigendem Wasserstoffdruck ist anfangs ein annähernd linearer Verlauf der max. spez. Aktivität zu erkennen. Bei Erhöhung des Wasserstoffdrucks von 7,5 auf 10 bar findet keine weitere Erhöhung der Aktivität statt. Der Verlauf der Aktivität deutet auf den Eley-Rideal-Mechanismus für die Hydrierung von Itaconsäure hin. Zur genaueren Betrachtung müsste der Wasserstoffdruck weiter gesteigert und untersucht werden, ob die Kurve ein Maximum durchläuft. Dies war jedoch mit dem gegebenen System nicht möglich, da die Edelstahlreaktoren für einen maximalen Druck von 10 bar ausgelegt sind. Daher wurde die Abhängigkeit der Aktivität von der Itaconsäurekonzentration untersucht.

In Abbildung 33 ist der Verlauf der max. spez. Aktivität in Abhängigkeit von der Itaconsäurekonzentration dargestellt.

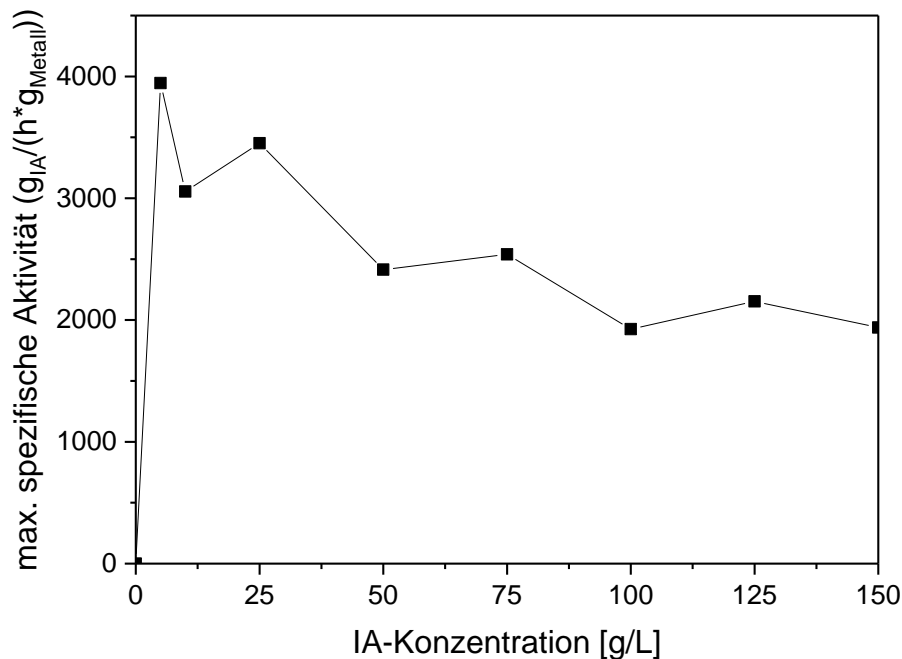


Abbildung 33: Auftragung der max. spez. Aktivität in Abhängigkeit von der IA-Konzentration (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,5 g Katalysator, 5 bar H₂, 40 °C, 1600 U/Min, 1 L Reaktionsvolumen)

Mit steigender Itaconsäurekonzentration ist eine Abnahme der max. spez. Aktivität für die Reaktion zu erkennen. Eine Abnahme der max. spez. Aktivität kann in diesem Fall aber auch mit der Wasserstofflöslichkeit im System zu erklären sein. Die Löslichkeit von Gasen in einer wässrigen Lösung ist vom Gasdruck, von der Temperatur des Systems und von der Konzentration der gelösten Stoffe abhängig. Daten für die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser sind in der Literatur zu finden. Daten für die Löslichkeit von Wasserstoff in Abhängigkeit von Salzgehalten (z.B. NaCl oder K₂CO₃-Konzentrationen) sind empirisch bestimmt worden (Thomas E. Crozier and Sachio Yamamoto 1974, Dico C. Engel, Geert F. Versteeg et al. 1996). Die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem Salzgehalt ab und wird als „salting out“-Effekt bezeichnet. Daten für die Löslichkeit von Wasserstoff in einer wässrigen Lösung von organischen Substanzen für einen Vergleich waren nicht in der Literatur zu finden. Anzumerken ist jedoch, dass eine Steigerung der Konzentration von gelösten Stoffen die Löslichkeit eines Gases sowohl positiv als auch negativ beeinflussen kann.

Die Löslichkeit eines Gases in einer Lösung wird durch das Henry-Gesetz angegeben.

$$p_i = H_i \cdot \chi_i \quad (30)$$

Die nach dieser Formel berechnete Löslichkeit für Wasserstoff in einem Liter Wasser für verschiedene Drücke und Temperaturen ist in Abbildung 34 dargestellt.

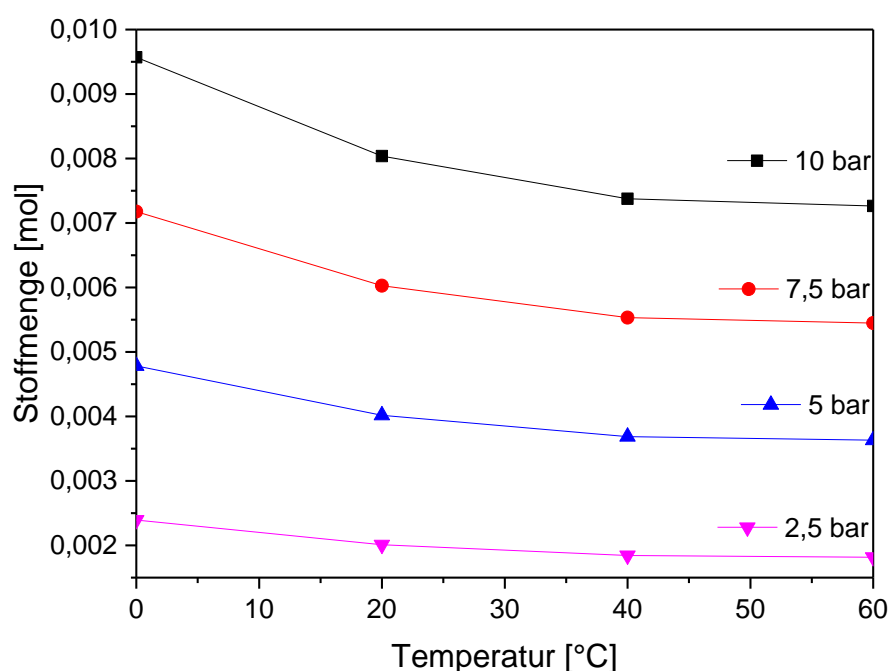


Abbildung 34: Wasserstofflöslichkeit in 1 L Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken (W. Bierwerth 2009)

Mit der Annahme, dass die Wasserstofflöslichkeit in Wasser der Löslichkeit in einer wässrigen Itaconsäurelösung entspricht und den Daten aus Abbildung 34 kann ein angenähertes Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff und Itaconsäure in der Lösung angegeben werden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Stoffmengenverhältnis von gelösten Wasserstoff in Wasser und 0,7686 molarer Itaconsäurelösung

Temperatur [°C]	Gelöste Stoffmenge Wasserstoff [mol]	Stoffmenge Itaconsäure [mol]	Verhältnis H ₂ :IA
20	0,0040	0,7686	1 : 191
40	0,0037	0,7686	1 : 208
60	0,0036	0,7686	1 : 212

Da das Stoffmengenverhältnis deutlich voneinander abweicht und Itaconsäure in einem großen Überschuss vorliegt, ist eine Aussage zum Mechanismus der Reaktion nicht möglich. Zur weiteren Untersuchung müsste der Wasserstoffdruck erhöht werden oder die Itaconsäurekonzentration weiter gesenkt werden, um ein einheitliches Stoffmengenverhältnis zu generieren. Eine Itaconsäurekonzentration von 5 g/L IA hat ein Stoffmengenverhältnis von 1:11 (H₂: IA). Die Verringerung der Itaconsäurekonzentration hat sehr kurze Reaktionszeiten zur Folge, sodass keine repräsentativen Ergebnisse erzielt werden konnten. Unter Berücksichtigung der vorgestellten Resultate kann keine Angabe gemacht werden, ob die Hydrierung von Itaconsäure nach dem Eley-Rideal oder dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus abläuft.

Zur Untersuchung der Aktivierungsenergie der Hydrierung von Itaconsäure wurde die Temperatur der Hydrierung variiert und die Reaktionsgeschwindigkeiten errechnet. Da in den Versuchen zur Untersuchung vom Einfluss der Konzentration der Reaktanden eine Aufheizung der Reaktionsansätze von 1-2 °C während der Reaktion beobachtet wurde, wurde die Katalysatormenge in dieser Versuchsreihe auf 250 mg reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden für die Temperaturen im Bereich 40 °C-80 °C ermittelt und logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (Abbildung 35).

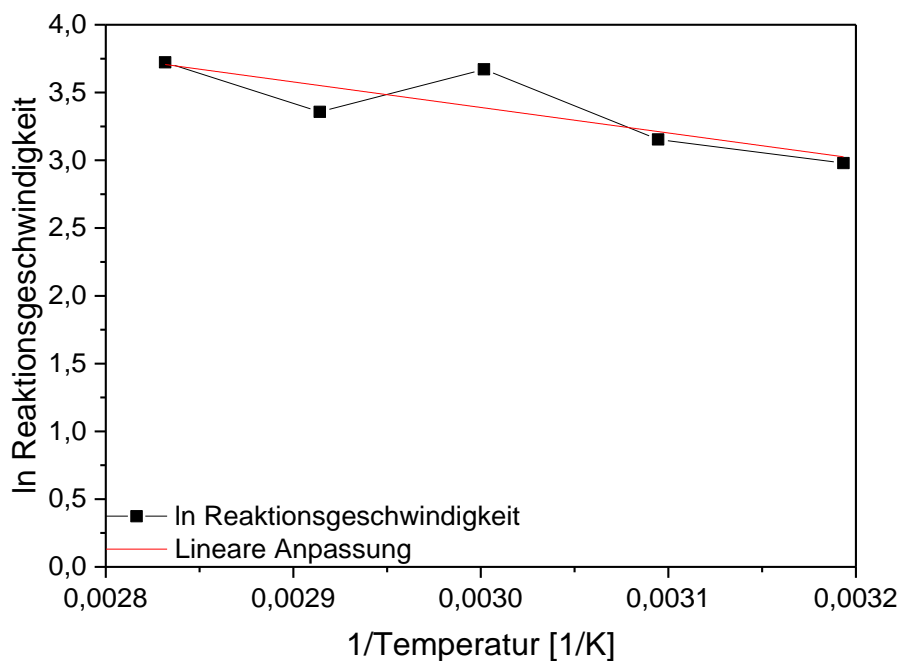


Abbildung 35: logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen 1/Temperatur (5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,25 g Katalysator, 5 bar H₂, 1600 U/Min)

Es fällt auf, dass die Abweichung für die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit von der linearen Anpassung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,699$ relativ groß ist. Eine Angabe zur Ursache der Differenz der Daten kann an dieser Stelle jedoch nicht gemacht werden.

Durch die Linearisierung kann die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden nach der Arrhenius-Gleichung (31) und (32) bestimmt werden.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (31)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (32)$$

Die errechnete Aktivierungsenergie liegt bei 16 kJ/mol und ist somit sehr niedrig. Für heterogen katalysierte Hydrierungen sollte der Wert im allgemeinen höher sein. Für die Hydrierung von Itaconsäure an Pd/C und Pd/Al₂O₃ konnten Winterbottom et al. eine Aktivierungsenergie von 33-45 kJ/mol ermitteln (J. M. Winterbottom, Z. Khan et al. 1999). Daher ist für das eigene Ergebnis von 16

kJ/mol von einer Stofftransportlimitierung auszugehen. Bei einer Limitierung durch Filmdiffusion werden Aktivierungsenergien von 5 kJ/mol erhalten (W. Reschetilowski 2015). Weiterhin wurde durch geeignete Versuchsbedingungen der Einfluss der äußeren Stofftransportlimitierung (Filmdiffusion) ausgeschlossen. Bei Vorliegen einer Limitierung durch Porendiffusion ist die effektive Aktivierungsenergie im allgemeinen deutlich kleiner als die Aktivierungsenergie der realen Reaktion ($E_{a,eff} \approx 1/2 E_{a,real}$). Es könnte daher trotz der bereits kleinen Partikeldurchmesser von 12,5 µm eine Limitierung durch Porendiffusion vorliegen oder die Reaktion befindet sich in einem der Übergangsbereiche (vgl. Abbildung 36).

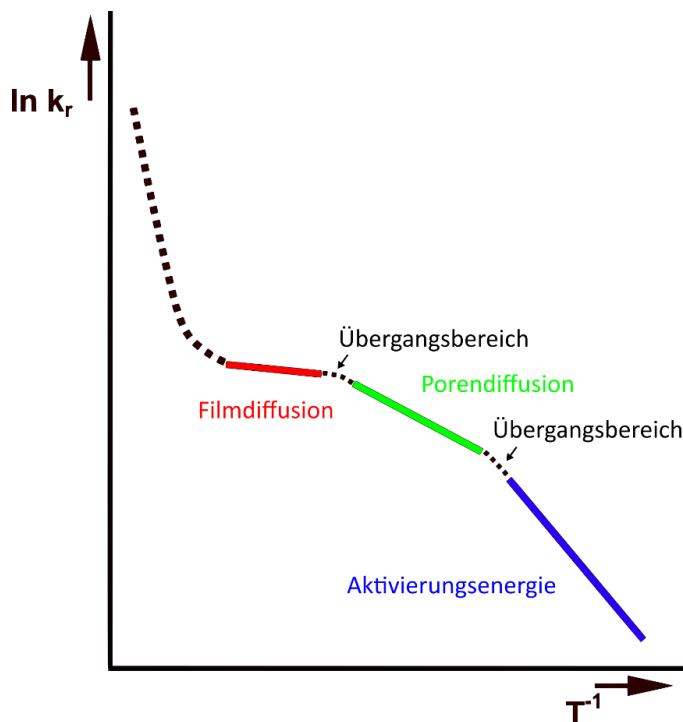


Abbildung 36: Schematische logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen $1/\text{Temperatur}$ und die möglichen Arten der Reaktionshemmung

5.1.4.4. Untersuchung der Katalysatorlangzeitstabilität

Die Langzeitstabilität eines Katalysators ist ein wichtiges Kriterium für die Wahl des Katalysators für eine Reaktion. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurde der verwendete Katalysator mehrmals nacheinander in der Hydrierung einer wässrigen 5 % Itaconsäurelösung aus kommerziell erhältlicher Itaconsäure (Reinheit >99 %) und aus einer Fermentation stammenden Itaconsäurekristallen (Reinheit 98 %) eingesetzt. Nach jeder Reaktion wurde der Katalysator mit einer Glasfritte der Porosität 4 von der Reaktionslösung abgetrennt, anschließend mit 100 mL Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 70 °C über Nacht getrocknet. Der getrocknete Katalysator wurde vor jedem erneuten Einsatz zur Bestimmung der eingesetzten Aktivkomponente für die Berechnung der Aktivität gewogen.

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität der Katalysatoren wurden fünf Versuche mit kommerziell erhältlicher Itaconsäure, und drei Versuche mit Itaconsäure, die aus einer Fermentationslösung

auskristallisiert wurde, durchgeführt. Das Ergebnis der einzelnen Versuche ist in Abbildung 37 dargestellt.

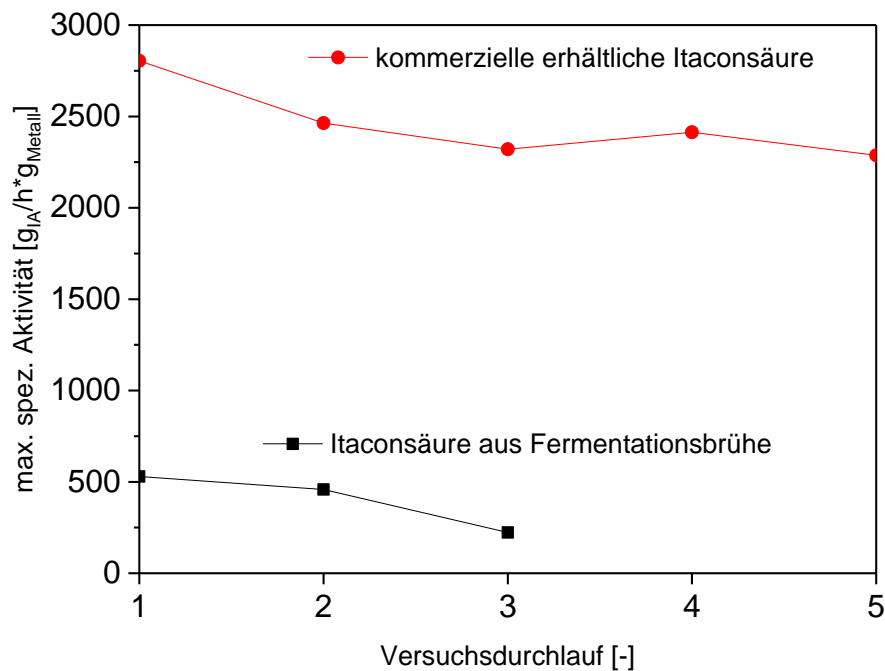


Abbildung 37: max. spezifische Aktivität einer kommerziell erhältlichen Itaconsäure und Itaconsäure aus einer Fermentationsbrühe, (1 g 5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H₂-Druck, 40 °C, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

Es ist zu erkennen, dass mit der Itaconsäure aus der Fermentationsbrühe eine deutlich geringere max. spez. Aktivität der Katalysatoren erreicht wird. Die Fermentationsbrühe beinhaltet diverse Medienbestandteile (Glucose, KH₂PO₄, NH₄NO₃, MgSO₄·7 H₂O, CaCl₂·2 H₂O, FeCl₃·6 H₂O, ZnSO₄·7·H₂O, CuSO₄·5 H₂O), die essentiell für die biotechnologische Itaconsäureproduktion sind. Diese Bestandteile können prinzipiell eine störende Wirkung auf den Katalysator ausüben. Um diese Beobachtung zu untersuchen, wurde die Itaconsäure aus der Fermentationsbrühe aufgereinigt. Eine Aufreinigung mit Aktivkohle und erneute Kristallisation wurden durchgeführt, um die Reinheit der ausgefällten Itaconsäure zu erhöhen. Hierzu wurde die Itaconsäure in Wasser gelöst, mit 10 wt. -% Aktivkohle (Norit SX1G) versetzt und bei 80°C über eine Stunde erhitzt. Anschließend wurde die Aktivkohle abfiltriert und die Lösung zur Kristallisation eingesetzt. Die Abbildungen Abbildung 38 bis Abbildung 40 zeigen Kristalle vor und nach der Aufreinigung.



Abbildung 38: Itaconsäurekristalle aus Fermentationsbrühe



Abbildung 39: Unaufgereinigte ausgefällte Kristalle aus Fermentationsbrühe



Abbildung 40: Aufgereinigte Itaconsäurekristalle aus Fermentationsbrühe

Um den Einfluss der Aufreinigung der Itaconsäure auf die Hydrierung zu untersuchen, wurde ein Versuch mit aufgereinigter Itaconsäure durchgeführt und die maximalen spezifischen Aktivitäten den Ergebnissen aus Abbildung 37 gegenübergestellt (Abbildung 41).

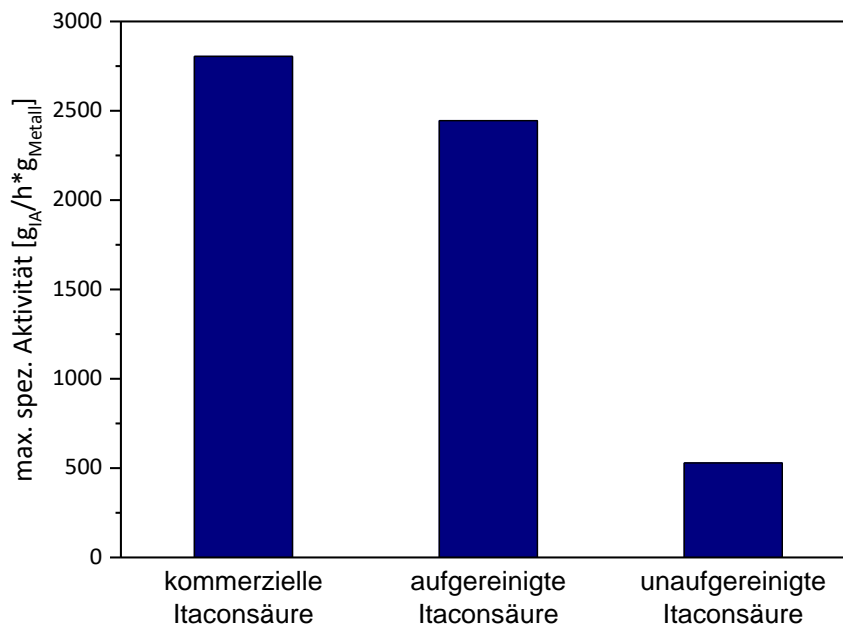


Abbildung 41: Darstellung der max. spezifischen Aktivität gegenüber den eingesetzten Reinheitsgrad der Itaconsäure (1 g 5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H₂-Druck, 40°C, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)

Es ist zu erkennen, dass der Katalysator bei der Hydrierung mit der aufgereinigten Itaconsäure eine ähnlich große Aktivität aufweist, wie mit einer kommerziell erhältlichen Itaconsäure. Bei der Hydrierung der Lösung der unaufgereinigten Itaconsäure weist der Katalysator eine deutlich geringere Aktivität auf.

Ein Vergleich der Aktivitäten zeigt, dass eine Aufreinigung der Itaconsäure für eine hohe Aktivität des Katalysators notwendig ist. Der Grund für die geringere Aktivität des Katalysators kann eine Belegung der aktiven Zentren sein. Eine Aussage ob Fouling oder Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch Verunreinigungen aus der Fermentationsbrühe, oder Leaching vorliegt kann an dieser Stelle jedoch nicht getroffen werden.

Das Ziel der Herstellung eines Katalysators, mit guter Langzeitstabilität und hoher Aktivität wurde vollumfänglich erfüllt. Mit den hergestellten Katalysatoren wurden praktisch vollständige Ausbeuten in der Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure innerhalb kürzester Reaktionszeit erreicht. Die hergestellte Methylbernsteinsäure konnte, nachdem der Katalysator von der Reaktionslösung abgetrennt wurde, durch Kristallisation bei 5 °C mit einer Reinheit von >99 % gewonnen werden. Die hergestellte Methylbernsteinsäure wurde ohne weitere Aufreinigung in der Polykondensation von Itaconsäure (Kapitel 5.2) verwendet.

5.1.5. Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure

In diesem Abschnitt werden die Versuchsreihen zur Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure (MAA) dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden ein Katalysatorscreening und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen.

Bereits 1950 konnten Arnold et al. einen Mechanismus für die Decarboxylierung von ungesättigten Carbonsäuren aufstellen (R. T. Arnold, O. C. Elmer et al. 1950). Der Mechanismus der Decarboxylierung auf Itaconsäure übertragen (Abbildung 42) zeigt, wie wichtig die Doppelbindung und das Carbonyl-Wasserstoffatom in β -Stellung zur Doppelbindung für die Abspaltung von CO_2 ist.

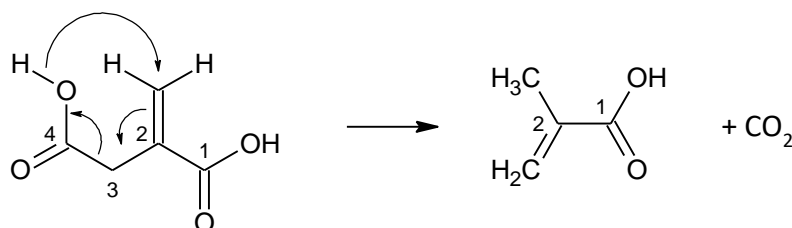


Abbildung 42: Mechanismus der Decarboxylierung von Itaconsäure

Die Carboxylgruppe (C1) in unmittelbarer Nähe zur Doppelbindung ist auf Grund der Erniedrigung der Elektronendichte (-I-Effekt) durch die Doppelbindung saurer als die weiter entfernte Carboxylgruppe (C4). Eine Einstellung des pH-Wertes über den pK_S -Wert der Carboxylgruppe C1 führt zur Steigerung der Elektronendichte an der Doppelbindung und erleichtert schließlich eine intramolekulare Bindung zum C4 Carboxylwasserstoff. Solange der pK_S -Wert der weiter entfernten Carboxylgruppe C4 nicht überschritten wird, sollte die Carboxylgruppe protoniert vorliegen und eine Decarboxylierung nach dem Mechanismus in Abbildung 42 ermöglichen. Eine Erhöhung des pH-Wertes über den pK_S -Wert der Carboxylgruppe C4 führt dazu, dass die Decarboxylierung in geringerem Maße stattfindet, da weniger β -Carboxyl-Wasserstoffatome zur Verfügung stehen (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994). In der Arbeit von Carlsson wurden bei hohen pH-Werten die Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure in einem geringen Maß beobachtet und fast ausschließlich Isomerisierung zu Mesaconsäure beobachtet. Ist das Carboxyl-Wasserstoffatom an C4 durch ein anderes Kation ersetzt, kann die Abspaltung nach dem in Abbildung 42 dargestellten Mechanismus nicht stattfinden. Weiterhin konnte in keinen der Reaktionen

Vinyllessigsäure als Produkt gefunden werden, was diesen Mechanismus der Decarboxylierung unterstützt. Die geringen Ausbeuten von Crotonsäure in den Reaktionslösungen, aus einer möglichen Decarboxylierung von Citracon- und Mesaconsäure (vgl. Abbildung 12), sprechen ebenfalls dafür, dass dieser Mechanismus für die Decarboxylierung von Itaconsäure zutrifft. In Citracon- und Mesaconsäure liegt die Doppelbindung innerhalb der Alkylkette in β -Stellung zur Carboxylgruppe vor, was die Abspaltung nach dem Mechanismus in Abbildung 42 nicht ermöglicht.

5.1.5.1. pH-Abhängigkeit der Decarboxylierung von Itaconsäure

Der pH-Wert von Lösungen und pK_s -Werte von Säuren hängen von der Temperatur ab. Messungen bei höheren Temperaturen benötigen geeignete pH-Meter und standen bei dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Daher wurde der pH-Wert bei Raumtemperatur eingestellt und als Anhaltspunkt für die Reaktion genommen. Zunächst wurde versucht die optimalen Reaktionsbedingungen für die Decarboxylierung zu ermitteln. Hierzu wurden die Parameter Temperatur und pH-Wert untersucht. Als Standardreaktionsansatz wurde 5 % Itaconsäurelösung verwendet. Zunächst wurde das Optimum des pH-Wertes für die Decarboxylierung ermittelt. Hierzu wurde der pH-Wert bei Raumtemperatur vor der Reaktion mit NaOH eingestellt und die Reaktion bei 200 °C durchgeführt. Die Änderung des pH-Wertes mit der Temperatur während der Reaktion wurde nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Selektivität zu Methacrylsäure bei der Decarboxylierung von Itaconsäure bei verschiedenen pH-Werten; (200 °C, 5 % Itaconsäurelösung; Rührkesselreaktor, 100 mL Reaktionsvolumen)

pH-Wert [25 °C]	Selektivität zu Methacrylsäure nach 240 Min. [%]
pH 2	6
pH 3	7
pH 4	14
pH 5	2
pH 6	0

Aus den Ergebnissen in Tabelle 13 ist zu erkennen, dass die größte Selektivität zu Methacrylsäure bei einem zuvor eingestellten pH-Wert von pH 4 erreicht wird. Daher wurden, soweit nicht anders angegeben, die folgenden Versuche bei einem pH-Wert von pH 4 durchgeführt. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die pH-Abhängigkeit für höhere Temperaturen überprüft um auszuschließen, dass höhere Temperaturen ein anderes pH-Optimum aufweisen (Tabelle 14).

Tabelle 14: Max. Selektivität bei der Decarboxylierung von Itaconsäure bei verschiedenen pH-Werten bei erhöhter Temperatur (5 % Itaconsäurelösung; Rührkesselreaktor, 200 mL Reaktionsvolumen, bzw. Rohrreaktor)

pH-Wert [25 °C]	Max. Selektivität (120 Min) zu Methacrylsäure bei 250 °C (Rührkesselreaktor)	Max. Selektivität zu Methacrylsäure bei 350 °C (Rohrreaktor) (Umsatz >99%)
2	31 (240 Min)	50 (pH 3)
3,5	38	55
4	40	62
4,5	39	60
5	n.b.	59

Aus den Ergebnissen in Tabelle 14 kann entnommen werden, dass das Optimum für die Decarboxylierung von Itaconsäure im pH-Bereich um pH 4 liegt. Dieses Ergebnis stimmt recht gut mit dem Ergebnis von Li und Brill mit einem Optimum von pH 3,75 überein (Jun Li and Thomas B. Brill 2001). Dies ist u.a. auf die Entstehung von Mesaconsäure bei höheren pH-Werten wie von Carlsson et al. (1994) beschrieben und auf den oben beschriebenen Mechanismus der Decarboxylierung von Itaconsäure zurückzuführen.

5.1.5.2. Temperaturabhängigkeit der Decarboxylierung von Itaconsäure

Die Ergebnisse aus Tabelle 14 zeigen außerdem, dass die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die maximale Selektivität hat. Um dies genauer zu untersuchen, wurde zunächst eine 5 % Itaconsäurelösung auf einen pH-Wert von pH 4 eingestellt und bei 250 °C zur Reaktion gebracht und der Konzentrations-Zeitverlauf der Reaktanden betrachtet (Abbildung 43).

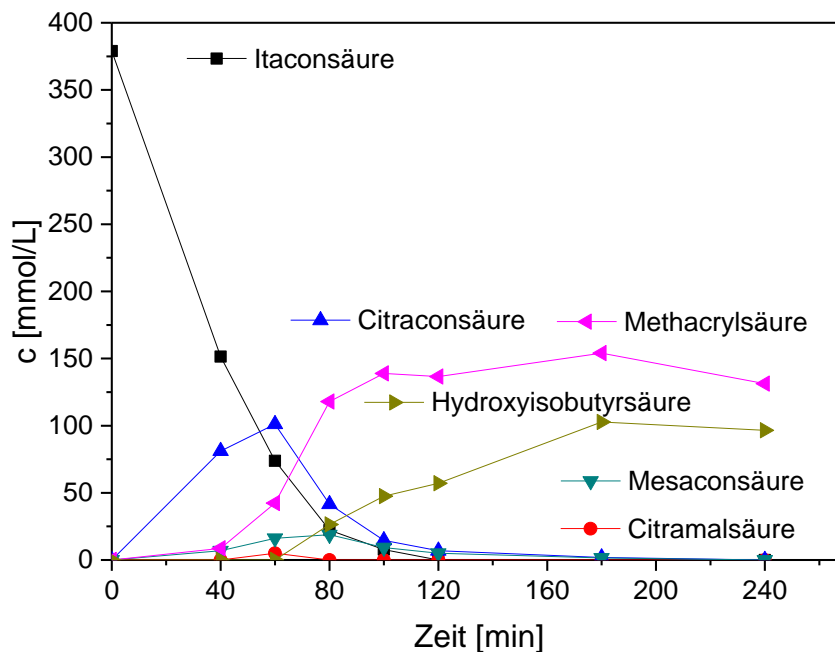


Abbildung 43: Konzentrations-Zeitverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung (pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor, Reaktionsvolumen 200 mL)

Es ist zu erkennen, dass die Abnahme der Itaconsäure bereits vor Beginn der Entstehung von Methacrylsäure beginnt. Dies ist u.a. auf die Isomerisierung zu Citracon- und Mesaconsäure nach Abbildung 3 zurückzuführen. Die Isomerisierung von Itaconsäure findet bei erhöhten Temperaturen statt und tritt bereits während der Aufheizung des Rührkesselreaktors ein (M. Sakai 1976, Jun Li and Thomas B. Brill 2001). Da in keiner der durchgeführten Reaktionen eine gleichbleibende Kohlenstoffbilanz erreicht wurde, muss davon ausgegangen werden, dass ein Verlust durch Abbau der Reaktionsprodukte stattgefunden hat (Weitere Untersuchungen hierzu in Abschnitt 5.1.5.4.). Um zu untersuchen welchen Einfluss die Aufheizzeit auf die Reaktion hat, wurden die Aufheizzeiten im Rührkesselreaktor und im Rührkesselreaktor mit Wasserdampfzuger ermittelt (Abbildung 44).

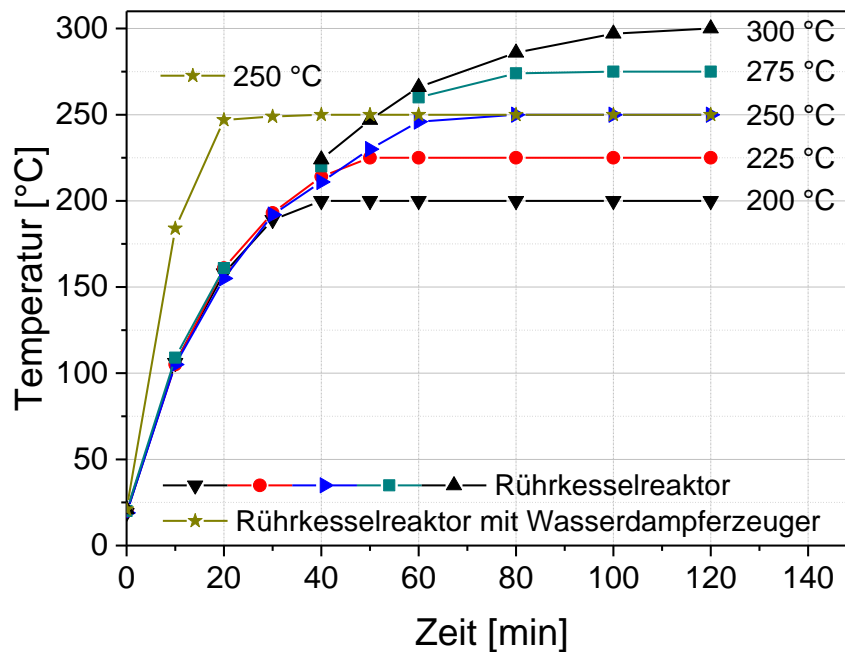


Abbildung 44: Aufheizzeiten der Rührkesselreaktoren

Es wird deutlich, dass im Rührkesselreaktor Temperaturen über 200 °C erst bei einer Zeit von 40 Minuten erreicht werden. Die Standardreaktionstemperatur von 250 °C wird erst nach 60 Minuten erreicht. Im Rührkesselreaktor mit Wasserdampferzeuger werden Temperaturen um 250 °C bereits nach 20 Minuten erreicht. Geringere Aufheizzeiten konnten erst im kontinuierlichen Betrieb des Rohrreaktors und des Festbettreaktors sichergestellt werden. Durch Verringerung der Aufheizzeit wird die Reaktionstemperatur schneller erreicht. Dies führt zu einer geringfügig erhöhten Methacrylsäurekonzentration (siehe Abbildung 45). Für die Gesamtreaktion scheint diese geringfügige Steigerung jedoch nicht signifikant zu sein.

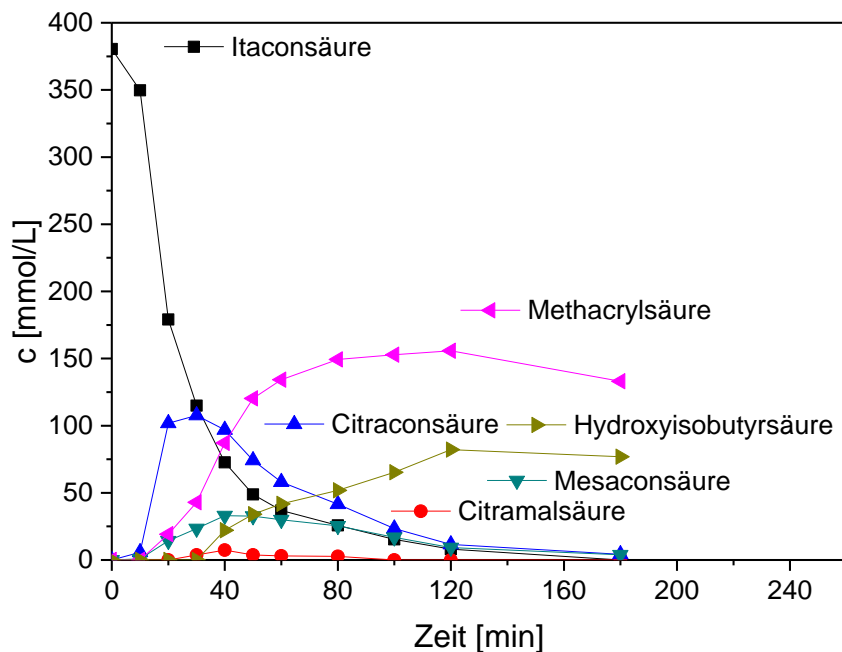


Abbildung 45: Konzentrations-Zeitverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor mit Wasserdampfzuger, Reaktionsvolumen 600 mL

Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion bei pH-Werten von pH 4 im Rührkesselreaktor und in dem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor untersucht.

Der Rohrreaktor hat einen Innendurchmesser von 0,1 mm, sodass von einer Pfropfenströmung innerhalb des Reaktors ausgegangen wurde. Da im Festbettreaktor Rückvermischung auftreten kann, wurde die Verweilzeitverteilung mittels durchleiten von verdünnter Schwefelsäure und Messung des pH-Wertes ermittelt (Abbildung 46).

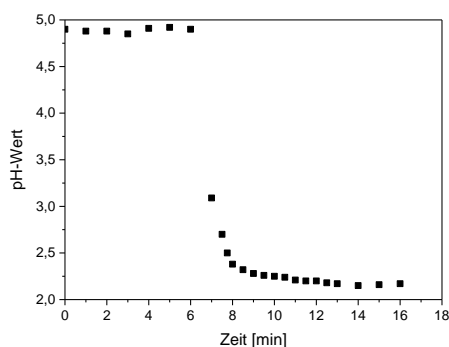


Abbildung 46: Verweilzeitverhalten im Rohrreaktor, Reaktorvolumen 16 mL, Fluss 3 mL/min

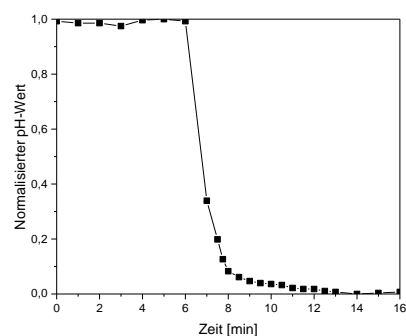


Abbildung 47: Normalisierte Funktion des Verweilzeitverhaltens im Rohrreaktor, Reaktorvolumen 16 mL, Fluss 3 mL/min

Mithilfe der Verweilzeitverteilung erhält man die mittlere Verweilzeit τ nach Gleichung (33) und graphische Ermittlung indem die Fläche zwischen der gemessenen Kurve und der Ordinate bestimmt wird.

$$\tau = \int_0^{\infty} t h(t) dt = \int_0^1 t dH(t) = 6,98 \quad (33)$$

Die Bodensteinzahl Bo stellt das Verhältnis von Konvektion zu Dispersion in einem System dar. Sie beschreibt die Rückvermischung innerhalb des Systems und beeinflusst die Verweilzeitverteilung. Die Bodensteinzahl Bo kann näherungsweise aus der Verweilzeit Summenfunktion $F(t)$ bestimmt werden indem aus der Steigung von $F(t)$ bei $\bar{t} = 1$ der Winkel α (Schnittpunkt der x-Achse) bestimmt wird und in Gleichung (11) eingesetzt wird.

$$\tan \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \quad (34)$$

$$Bo \cong 50$$

Für die Bodensteinzahl werden zwei Grenzfälle unterschieden:

1. $Bo \rightarrow \infty$ der Stofftransport durch Dispersion strebt gegen 0 und entspricht der Modellvorstellung eines idealen Strömungsrohrs.
2. $Bo \rightarrow 0$ der Stofftransport durch Dispersion geht gegen ∞ und entspricht der vollständigen Rückvermischung eines idealen Rührkessels.

Die oben bestimmte Bodensteinzahl von 50 gibt somit ein Verhalten eines Rohrreaktors wider, welches eine bestimmte Rückvermischung durch Diffusion im Reaktor beschreibt, aber bereits ein verhältnismäßig gutes Strömungsrohr ist. Die Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung werden durch Turbulenzen oder Wirbelbildungen verursacht.

Für die Versuche in den kontinuierlich betriebenen Rohr- und Festbettreaktoren wurde der Zustand des Fließgleichgewichts (steady-state) ermittelt und Proben erst beim Erreichen des steady-state-Zustands genommen (Abbildung 48).

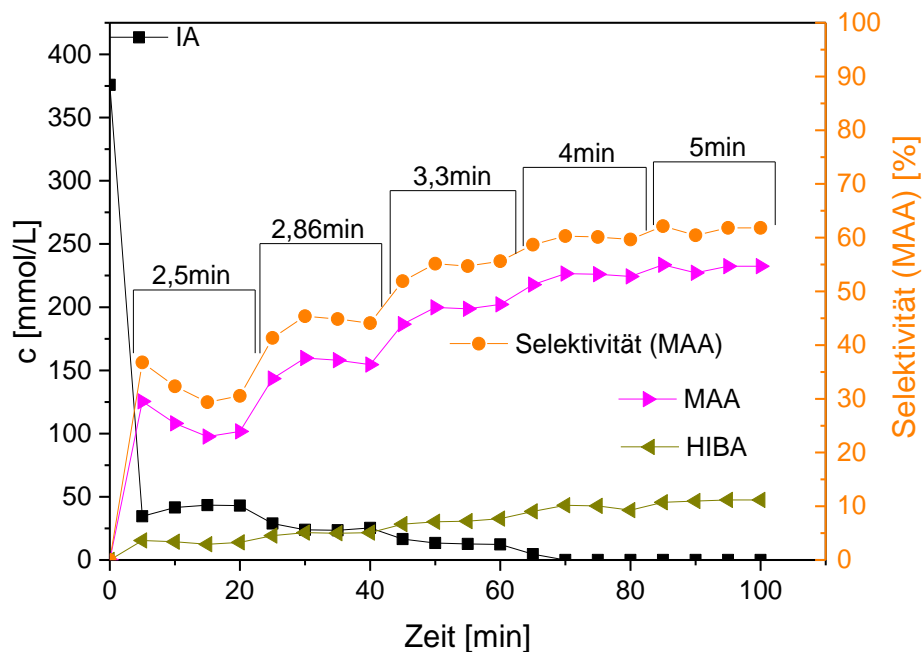


Abbildung 48: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4, 375 °C, Rohrreaktor mit dargestellter mittlerer Verweilzeit, Fluss 6-10 mL/min

Es ist zu erkennen, dass je nach mittlerer Verweilzeit das Fließgleichgewicht schnell wie bei 5 Minuten mittlerer Verweilzeit oder erst nach mehreren Minuten erreicht wird, wie bei 2,5 Minuten mittlerer Verweilzeit. Während des Reaktorbetriebs muss frisches Medium zu- und Reaktionslösung abgeführt werden. Bei einer Störung der Transportvorgänge durch Veränderung der Fließgeschwindigkeit, braucht das System eine gewisse Zeit um diese Störung wieder auszugleichen. Je größer die Störung ist, desto mehr Einfluss nimmt Sie auf die Zeit die das System zum Ausgleich benötigt. Bei kurzen mittleren Verweilzeiten, wird mehr Zeit benötigt bis sich das Fließgleichgewicht eingestellt hat. Bei längeren mittleren Verweilzeiten hingegen ist der Einfluss der Störung geringer und ein Gleichgewicht zwischen zugeführtem Medium und abgeführter Reaktionslösung stellt sich eher ein.

Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur im Rührkesselreaktor und im Rohrreaktor auf die Decarboxylierung von Itaconsäure untersucht. Versuchsreihen in den dargestellten Reaktorsystemen haben in Übereinstimmung mit der Literatur (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994, Jun Li and Thomas B. Brill 2001) einen Anstieg der Selektivität zu Methacrylsäure mit der Temperatur gezeigt (Abbildung 49) wobei die maximale Selektivität bei vollständigem Umsatz mit der Ausbeute gleichzusetzen ist.

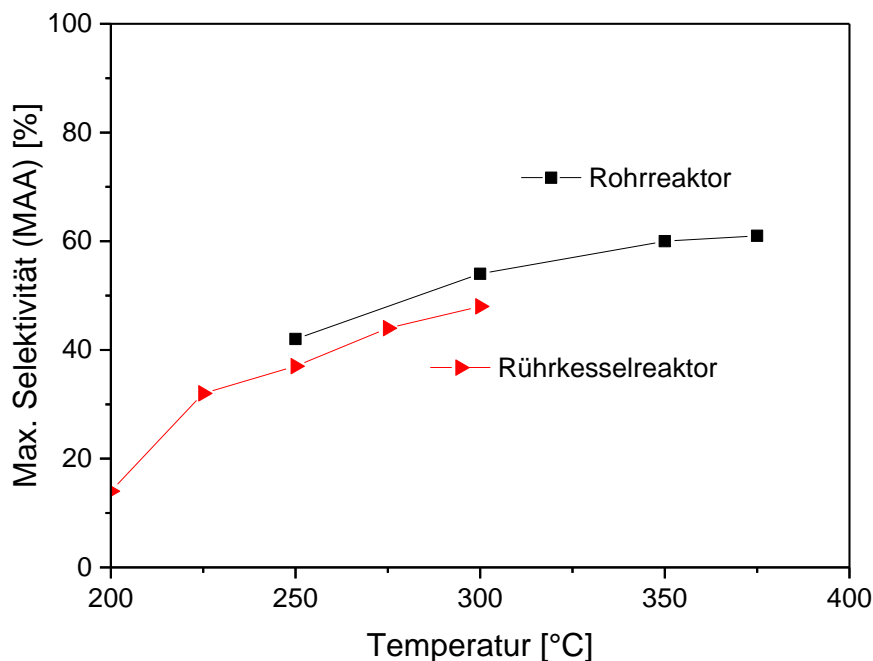


Abbildung 49: Darstellung der erreichten Selektivitäten zu Methacrylsäure während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH), 200 mL Reaktionsvolumen Rührkesselreaktor;

Es ist zu erkennen, dass die erreichten Selektivitäten zu Methacrylsäure sowohl im Rohrreaktor als auch im Rührkesselreaktor mit steigender Reaktionstemperatur zunehmen. Weiterhin ist ein kleiner Unterschied in der erreichten Selektivität zwischen dem Rohrreaktor und dem Rührkesselreaktor bei den Temperaturen 250 °C und 300 °C zu erkennen. Es wird vermutet, dass dieser Unterschied auf die verschiedenen Aufheizzeiten und die damit verbundene Isomerisierung von Itaconsäure nach Abbildung 3 zurückzuführen ist. Li et al. haben herausgefunden, dass die Decarboxylierung von Citracon- und Mesaconsäure über Itaconsäure verläuft (Jun Li and Thomas B. Brill 2001). Eine Isomerisierung von Itaconsäure zu Citracon- und Mesaconsäure während der Reaktion erfordert zur Decarboxylierung zu Methacrylsäure folglich den Schritt zurück zu Itaconsäure. Die Isomerisierung führt weiterhin zu weiteren Reaktionsmöglichkeiten, sodass im Endeffekt eine geringere Selektivität im Rührkesselreaktor beobachtet wird.

5.1.5.3. Einfluss der Lauge auf die Decarboxylierung von Itaconsäure

Miksa et al. untersuchten den Einfluss von einwertigen Laugen (LiOH, NaOH, KOH, RbOH und CsOH) auf die Decarboxylierung von vier verschiedenen Carboxylionen und konnten geringe Unterschiede in den Geschwindigkeiten der Decarboxylierungsreaktionen beobachten (Davide Miksa, Jun Li et al. 2002). In eigenen Versuchen wurde der Einfluss der eingesetzten Lauge zum Neutralisieren auf die Decarboxylierung von Itaconsäure untersucht. Hierzu wurden einwertige Laugen wie Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid, und Natriumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes verwendet und die Reaktionslösung bei Standardbedingungen erhitzt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Erreichte Ausbeute an MAA in Abhängigkeit von der verwendeten Lauge (Rührkesselreaktor, 250 °C, 5 % IA-Lösung, pH 4, 200 mL Reaktionsvolumen)

Verwendete Lauge zur Einstellung des pH-Wertes	Ausbeute MAA [%]
NaOH	36,6
LiOH	39,4
KOH	38,4

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass annähernd gleichwertige Produktkonzentrationen erreicht werden und folglich die Größe des Kations nur einen kleinen Einfluss auf die Reaktion hat.

5.1.5.4. Abbau der Reaktionsprodukte während der Decarboxylierung von Itaconsäure

Da in keiner der Reaktionen eine gleichbleibende Kohlenstoffbilanz erreicht wurde, muss davon ausgegangen werden, dass ein Verlust durch Abbau der Reaktionsprodukte stattgefunden hat. Um dies zu untersuchen wurde eine 5 % Methacrylsäurelösung bei Standardreaktionsbedingungen erhitzt (Abbildung 50).

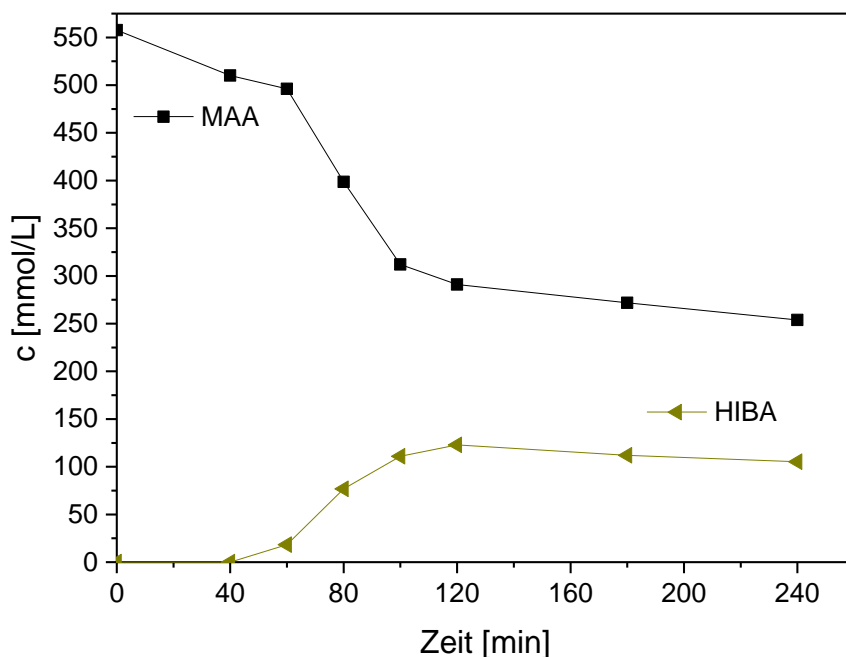


Abbildung 50: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Erhitzung von 5 % Methacrylsäurelösung, pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor, Reaktionsvolumen 200 mL

Es wird deutlich, dass sich unter den Reaktionsbedingungen zunächst schnell eine Reaktion von Methacrylsäure zu Hydroxyisobutyrsäure stattfindet, und schließlich ein Plateau bzw. das Gleichgewicht (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994) erreicht wird. Während der Abbau

von Methacrylsäure und Hydroxyisobutyrsäure sehr wahrscheinlich langsam im gesamten Reaktionszeitraum abläuft, wird der Abbau von Methacrylsäure nach Einstellung des Gleichgewichts ($t \approx 120$ min) deutlicher sichtbar. Die Untersuchung der Gasphase einer Reaktionslösung aus der Itaconsäuredecarboxylierung hat gezeigt, dass Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Propen in der Gasphase vorliegen. Eine Quantifizierung der Gasphase war mit dem gegebenen System nicht möglich. Die Anwesenheit von Propen nach 240 Minuten Reaktionszeit deutet auf den Abbau von Methacrylsäure durch Decarboxylierung hin (Abbildung 51) und stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein (Carlsson et al. (1994), Le Notre et al. (2014), Bohre et al. (2019)).

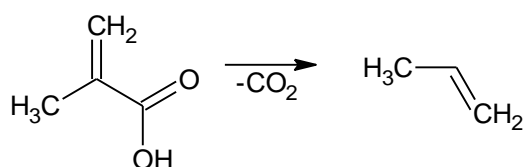


Abbildung 51: Bildung von Propen durch Decarboxylierung von Methacrylsäure

Der Abbau der Methacrylsäure ist ein weiterer Grund für den Unterschied in den Endkonzentrationen von Methacrylsäure zwischen dem Rohrreaktor und dem Rührkesselreaktor (vgl. Abschnitt 5.1.5.2). Durch eine vergleichsweise kurze Verweilzeit im Rohrreaktor wird nicht so viel Methacrylsäure wie im Rührkesselreaktor abgebaut und es resultiert eine höhere Endkonzentration. Erhöhte Temperaturen fördern die Polymerisation von Itaconsäure und Methacrylsäure über die Doppelbindung (J. M. G. Cowie 1979, Manfred Stickler and Günther Meyerhoff 1980) und können ebenfalls ein Grund für die Abnahme der Konzentration der Substrate sein.

5.1.5.5. Einfluss von Katalysatoren auf die Decarboxylierung von Itaconsäure

Der Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren in Decarboxylierungen von Fettsäuren wurde von diversen Arbeitsgruppen untersucht (Päivi Mäki-Arvela, Iva Kubickova et al. 2007, Jeremy G. Immer, M. Jason Kelly et al. 2010, Hyun-Seog Roh, Ic-Hwan Eum et al. 2011). In der Regel führt der Einsatz von heterogenen Katalysatoren in der Decarboxylierung von Fettsäuren zu besseren Selektivitäten und mildernden Reaktionsbedingungen.

Um den Einfluss von Katalysatoren auf die Decarboxylierung von Itaconsäure zu untersuchen, wurde die Reaktion mit Übergangsmetallkatalysatoren und diversen Katalysatorträgern bei einer Temperatur von 250 °C und einem pH-Wert von pH 4 untersucht. Dabei wurden eine Reihe Katalysatoren mit basischen, amphoteren oder sauren Eigenschaften und verschiedene (Edel)-Metallkatalysatoren evaluiert. (J. Le Notre, S. C. M. W. V. Dijk et al. 2014) beschrieben die Verwendung eines 2,5 % Pt/Al₂O₃-Katalysators in wässriger Lösung bei 250 °C zur Decarboxylierung von Itaconsäure. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden erhöhte Selektivitäten zu Methacrylsäure gegenüber einer hydrothermalen Decarboxylierung von Itaconsäure bekannt gegeben. Es wurde eine Selektivität zu Methacrylsäure von 84 % bei Umsätzen von 80 % dargestellt. In dieser Arbeit wurden

ähnliche Bedingungen wie in der beschriebenen Literatur verwendet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen und Tabellen dargestellt.

Zunächst wurde ein Screening nach geeigneten Katalysatoren durchgeführt. Die Substanzen SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , ein Na-Y-Zeolith und Aktivkohle ohne aufgetragene Übergangsmetalle wurden auf eine katalytische Wirkung untersucht. Die Bezugsquellen und Materialeigenschaften der Katalysatorträger sind in Tabelle 16 zusammengetragen.

Tabelle 16: In der Decarboxylierung von Itaconsäure verwendete Katalysatorträger, ihre Bezugsquellen und Eigenschaften

Material	Aktivkohle	Aktivkohle	Y_2O_3	La_2O_3	Na-Y Zeolith	ZrO_2
Bezeichnung	ROX 0,8	ROW Supra	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Bezugsquelle	Norit	Norit	ChemPur	ChemPur	Sigma- Aldrich	ChemPur
Träger-Gehalt	100 %	100 %	99,9 %	99,9 %	99,9 %	97,0 %
Spezifische Oberfläche (BET)	$1100 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$1300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$4,8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$20-40 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$476 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$12 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
Porenvolumen	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	$0,36 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$	$0,13 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$
Porendurch- messer	n.a.	n.a.	42 nm	15-30 nm	3 nm	43 nm
Ladungsnull- punkt	6,3	n.a.	n.a.	n. a.	n. a.	n. a.
Partikelgröße d50 [μm]	8000	8000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Die Ausbeuten mit den verwendeten Katalysatorträgern in der Decarboxylierung von Itaconsäure sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 17: Vergleich der Ausbeuten zwischen katalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor

Katalysator und Menge	Ausbeute MAA [%]
Unkatalysierte Reaktion	36,6
1 g Al_2O_3	36,0
1 g Y_2O_3	18,9
1 g La_2O_3	27,9
1 g Na-Y Zeolith	40,7

Tabelle 18: Vergleich der Ausbeuten zwischen katalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, vollständige Füllung, Festbettreaktor

Katalysator und Menge	Ausbeute MAA [%]
Unkatalysierte Reaktion	41,8
SiO ₂	36,2
ZrO ₂	24,1
Aktivkohle Norit ROX 0,8	25,4
Aktivkohle Norit ROW Supra	26,5

Es ist zu erkennen, dass keine deutliche Verbesserung der Ausbeute mit den erprobten Materialien möglich ist. Es fällt auf, dass die basischen Katalysatoren eine verstärkte Bildung von Essigsäure (AA) bewirken (siehe Abbildung 52) während in den verbleibenden Reaktionen keine Essigsäure vorzufinden ist.

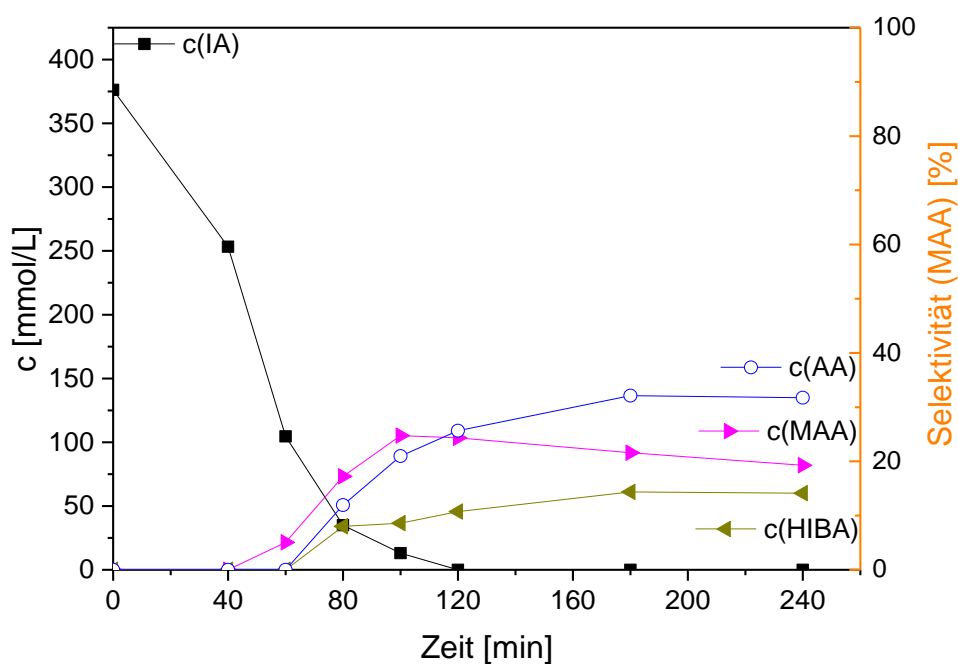


Abbildung 52: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von IA mit 1 g La₂O₃; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor

Dies deutet auf ein Einschreiten der basischen Katalysatoren in den Mechanismus der Decarboxylierung von Itaconsäure hin, wurde jedoch nicht weiter untersucht, da keine Verbesserung der Ausbeute erreicht wurde. Die Eigenschaften von basischen Katalysatoren sind auf Sauerstoffatome an der Feststoffoberfläche zurückzuführen. Diese können an der Oberfläche sowohl als OH⁻-Brønsted-Zentren als auch als O₂⁻-Lewis-Zentren-Anionen vorliegen (Hideshi Hattori 2004). Denkbar ist daher ein Einschreiten der basischen Zentren des Katalysators in das Ionengleichgewicht der Itaconsäure (vgl. Abbildung 4) besonders bei den erhöhten Temperaturen, in denen das

Ionenprodukt von Wasser ($K_w = [H^+]\cdot[OH^-]$) anders als bei Raumtemperatur ausfällt. Eine verstärkte Bildung von Citramalsäure aus Itaconsäure und Decarboxylierung zu Hydroxyisobutyrsäure oder Bildung von Hydroxyisobutyrsäure aus Methacrylsäure und jeweils anschließender Zerfall zu Essigsäure sind ebenfalls denkbar (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994).

Anschließend wurden Übergangsmetallkatalysatoren auf Aluminiumoxid untersucht. Hierbei wurden die Katalysatoren, die zur Hydrierung nach der Nassimprägnierungsmethode hergestellt wurden und ein 10 wt. % Ni/Al₂O₃ verwendet. Nickelkatalysatoren konnten in der Decarboxylierung von Fettsäuren mit einer hohen Aktivität angewendet werden und führten zu einer Steigerung der Ausbeute (Jianghua Wu, Juanjuan Shi et al. 2016). Abbildung 53 zeigt einen typischen Verlauf der Reaktanden während der Erhitzung einer 5 % IA-Lösung (pH 4) bei 250 °C unter Verwendung von 0,5 g 5 % Pd-Pt/Al₂O₃ Katalysators im Rührkesselreaktor.

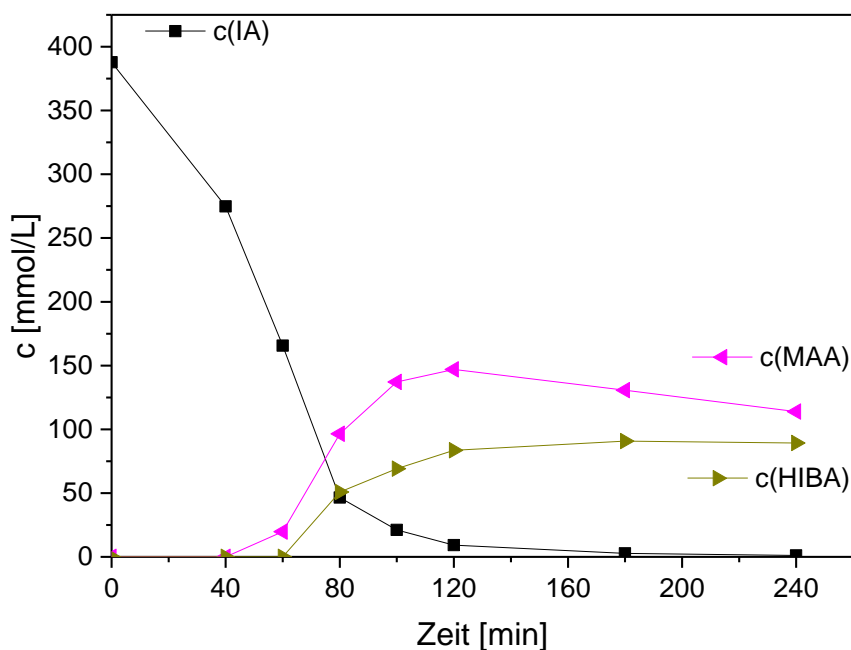


Abbildung 53: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von IA mit 0,5 g Pd-Pt/Al₂O₃; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor

Der Verlauf der Konzentration ähnelt dem Verlauf der Reaktion während der Reaktion ohne Zusatz eines Katalysators (Abbildung 43) und zeigt keine höhere Ausbeute von Methacrylsäure. Eine Bindung der Carboxylgruppen an das Metallzentrum und ein Austausch der Protonen wäre hier als verstärkender Faktor für die Decarboxylierung denkbar (vgl. Abbildung 42). Die übrigen Übergangsmetallkatalysatoren zeigen ein analoges Verhalten und tragen zu keiner deutlichen Verbesserung der Ausbeute bei (siehe Tabelle 19). Ein tiefergehendes Verständnis warum keine bessere Ausbeute unter Einwirkung von metallischen Katalysatoren erreicht werden konnte, ist bis dato nicht vorhanden (Maryam Pirmoradi and James R. Kastner 2017). Eine Verbesserung der

Reaktion könnte aber über den Ansatz von Thakur et al. (2019) möglich sein, wobei kürzere Reaktionszeiten anzustreben sind und ggfs. durch den Einsatz von anderen Cobaltverbindungen möglich erscheinen.




Tabelle 19: Vergleich der Ausbeuten zwischen Übergangsmetallkatalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor

Katalysator und Menge	Ausbeute [%]
Unkatalysierte Reaktion	36,6
1 g 5 % Pd/Al ₂ O ₃	35,0
1 g 5 % Pt/Al ₂ O ₃	31,4
0,5 g 5 % Pd-Pt/Al ₂ O ₃	37,9
1,2 g 10 % Ni/Al ₂ O ₃	37,6

5.1.5.6. Decarboxylierung von Fermentationsbrühe aus einer Itaconsäureherstellung

Da die metallkatalysierte Decarboxylierung von Itaconsäure zu keiner Verbesserung der Ausbeuten führt, wurde versucht, die Kosten der Decarboxylierung von Itaconsäure zu senken. Hierzu wurde eine Fermentationsbrühe aus einer Itaconsäureherstellung zur Reaktion gebracht. Des Weiteren wurden Rohkristalle aus einer Fermentationsbrühe bei 5 °C auskristallisiert, eine 5 % Itaconsäurelösung aus diesen Kristallen hergestellt, und bei 350 °C und pH 4 (NaOH) im Rohrreaktor erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Aussehen und Ausbeuten der Decarboxylierung, 5 % Lösung der jeweiligen Kristalle, Reaktionsbedingungen: 350 °C, pH 4, Reaktorvolumen 16 mL, Verweilzeit 5 min

	5 % Itaconsäurelösung (kommerziell)	5 % Itaconsäurelösung (Kristalle aus Fermentationsbrühe)	5 % Itaconsäurelösung (Fermentationsbrühe)
Aussehen der Reaktionslösung vor der Reaktion (oben)			
Reaktionslösung nach Reaktion bei 250 °C (mitte)			
Reaktionslösung nach Reaktion bei 350 °C (unten)			
Ausbeute°[%]	62	39	34

Es wird deutlich, dass die Komponenten der Fermentationsbrühe einen negativen Einfluss auf die Ausbeute der Decarboxylierung von Itaconsäure haben, was mit dem Ergebnis von Pirmoradi und

Kastner (2017) übereinstimmt. Durch Zersetzung können die Komponenten der Fermentationsbrühe zur Verstopfung des Reaktors führen, was zum Ende der Versuchsreihe tatsächlich passiert ist, und eine aufwendige Reinigung des Reaktors zur Folge hatte. Infolgedessen wurde die Decarboxylierung von Fermentationsbrühe nicht weiter untersucht.

Die thermische Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung zu Methacrylsäure konnte mit einer Ausbeute von 62 % bei 375 °C im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Dieses Ergebnis entspricht annähernd dem Ergebnis von Carlsson et al. (1994). Die Isolierung der Methacrylsäure aus der Reaktionslösung könnte durch Destillation oder Reaktivdestillation mit gleichzeitiger Veresterung zu Methylmethacrylat durchgeführt werden, wurde aber nicht untersucht, da dies Stand der Technik ist. Im Vergleich zu den in der Literatur dargestellten verbesserten Selektivitäten bei der Decarboxylierung von Fettsäuren, konnte kein positiver Einfluss durch den Einsatz von Katalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure erreicht werden.

5.1.5.7. Kinetische Betrachtung der Decarboxylierung von Itaconsäure

Die kinetische Betrachtung der Decarboxylierung von Itaconsäure lässt sich in dem mit den Ergebnissen des Rührkesselreaktors nur mit Einschränkungen (siehe weiter unten) durchführen, da die Aufheizzeiten im Rührkesselreaktor (Abbildung 44) dazu führen, dass keine isothermen Reaktionsbedingungen vorliegen. Daher wurde die kinetische Betrachtung anhand der Verweilzeiten im Rohrreaktor durchgeführt. Es wurden isotherme Bedingungen im Rohrreaktor angenommen und anhand der Verweilzeit im Rohrreaktor die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Dabei wurde die Abnahme der Itaconsäurekonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Reaktor aufgenommen und die Geschwindigkeitskonstanten k aus der Auftragung des $\ln c(\text{Itaconsäure})$ gegen die Zeit ermittelt (Abbildung 54).

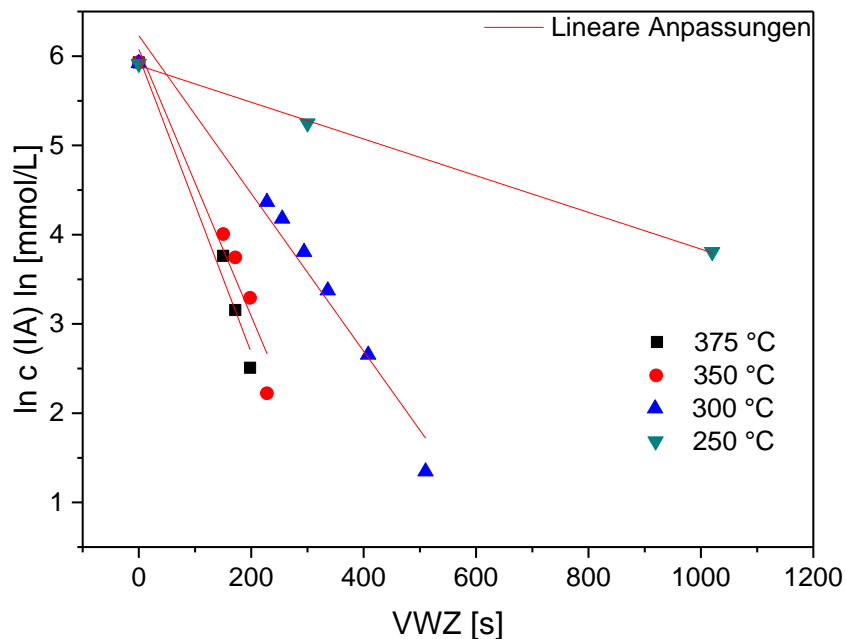


Abbildung 54: Auftragung des $\ln c(\text{IA})$ gegen die Verweilzeit im Rohrreaktor zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH)

Aus der Linearität der Auftragung des $\ln c(\text{IA})$ gegen die Zeit lässt sich die Aussage entnehmen, dass die Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Itaconsäure ist. Eine Reaktionsordnung von eins ist oft für monomolekulare Zerfallsreaktionen zu finden. Aus der Steigung der ermittelten Geraden lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln (Tabelle 21).

Tabelle 21: Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten k für die Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH)

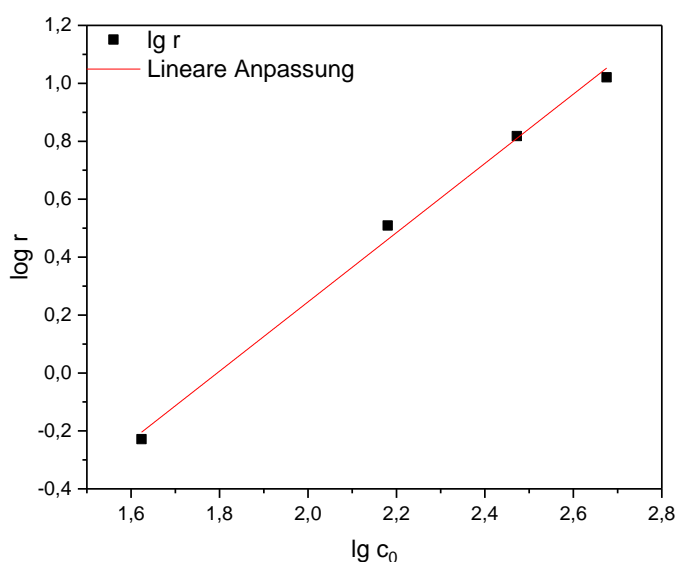
Reaktionstemperatur [°C]	Ermittelte Geschwindigkeitskonstante k [s^{-1}]	Bestimmtheitsmaß R^2
250	$-0,00206 \pm 5,0 \cdot 10^{-5}$	0,99
300	$-0,00884 \pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	0,97
350	$-0,01495 \pm 0,00189$	0,95
375	$-0,01658 \pm 0,00153$	0,98

Zur Überprüfung der Reaktionsordnung in Bezug auf die Itaconsäure wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Anfangskonzentrationen im Rührkesselreaktor durchgeführt. Aufgrund der Aufheizzeiten im Rührkesselreaktor (siehe Abbildung 44) wurde die Anfangsreaktionszeit t_0 für diese Reaktion bei 40 Minuten gewählt und die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Konzentration von Itaconsäure als Anfangskonzentration c_0 bestimmt. Dabei wurde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 bei einer Reaktionszeit $t_0 = 40 \text{ min}$ bis zum Abflachen der Kurve ermittelt und doppeltlogarithmisch gegen die Anfangskonzentration aufgetragen. Für eine

Reaktion erster Ordnung sollte die Steigung der ermittelten Geraden eins ergeben. Das Ergebnis ist in Tabelle 22 und Abbildung 55 dargestellt.

Tabelle 22: Ermittelte Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration (pH 4, 250 °C, $t_0 = 40$ min, 200 mL Reaktionsvolumen)

$C_0(\text{IA})$ [mmol/L]	Ermittelte Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 [mmol/min]	Bestimmtheitsmaß R^2
42,0	0,59	0,89
151,4	3,23	0,99
296,7	6,48	0,91
473,5	10,49	0,99



Steigung der Geraden
 $1,20 \pm 0,06$

Bestimmtheitsmaß R^2
 0,99

Abbildung 55: doppeltlogarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen die Anfangskonzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung (Rührkesselreaktor, pH 4, 250 °C, $t_0 = 40$ min, 200 mL Reaktionsvolumen)

Aufgrund der Aufheizzeiten im Rührkesselreaktor (siehe Abbildung 44) wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nach 40 Minuten verfälscht, und trotzdem eine Steigung von ungefähr eins (1,2) erhalten. Dies deutet auf eine Reaktion erster Ordnung hin und stimmt mit den Ergebnissen von Li und Brill überein (Jun Li and Thomas B. Brill 2001).

Neueste Ergebnisse der Literatur aus den Jahren 2017 bis 2019 zeigen, dass versucht wird, mit verschiedenen Katalysatoren die Ausbeuten und Selektivitäten der Decarboxylierung zu steigern und die Reaktionstemperatur zu senken. Pirmoradi und Kastner (Maryam Pirmoradi and James R. Kastner 2017) führten dabei ähnliche Versuche wie die in dieser Arbeit vorgestellten durch. Sie führten u.a. die Decarboxylierung von Itaconsäure unter Verwendung von bei 400 °C calciniertem Hydrotalcit durch. Die Motivation der Untersuchungen von Pirmoradi und Kastner war der Ersatz von Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes. Bei einer Temperatur von 250 °C konnten sie Ausbeuten

von 20-30 % nach einer Verweilzeit von 15 Minuten erreichen. Unter Verwendung von Pd-Katalysatoren und 0,15 M NaOH konnten keine besseren Ergebnisse als ohne den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren erzielt werden (Maryam Pirmoradi and James R. Kastner 2017). Ein weiterer Bestandteil der Untersuchungen war der Einsatz einer Modelllösung mit Restbestandteilen einer Fermentationsbrühe in der Decarboxylierung von Itaconsäure. Der Zusatz von Medienbestandteilen (CaCl_2 , NH_4NO_3 , Glucose, MgSO_4 , KH_2PO_4) einer Fermentationsbrühe führte zu einer geringeren Ausbeute von Methacrylsäure. Die Ergebnisse von Pirmoradi und Kastner stimmen mit den eigenen Ergebnissen aus dem Abschnitt 5.1.5.5. und 5.1.5.6. überein.

Zusammenfassend konnten in den eigenen Arbeiten in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure vergleichbare Umsätze und Selektivitäten zu den in der Literatur beschriebenen Werten erzielt werden. Neueste Ergebnisse zeigen, dass ein positiver Einfluss durch den Einsatz von Katalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure möglich ist, jedoch geringe Eduktkonzentrationen (vgl. Bohre et al. 2019) bzw. lange Reaktionszeiten (Thakur et al. 2019) oder homogene Katalysatoren (Lansing et al. 2017) nötig sind. Mit dem von Bohre et al. entwickelten Katalysator ist der Einsatz von Natronlauge nicht nötig. Die geringe Itaconsäurekonzentration stellt jedoch eine Hürde für eine mögliche Kommerzialisierung der Methacrylsäureherstellung aus nachwachsenden Rohstoffen dar.

5.2. Polyestersynthese von Itaconsäure und Methylbernsteinsäure mit 1,3 Propandiol

In diesem Abschnitt wird die Polykondensation von Itaconsäure und Methylbernsteinsäure mit 1,3-Propandiol sowie die Formulierung und Härtung der UP-Harze beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die thermomechanischen Eigenschaften untersucht und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen diskutiert.

Es wurden nach der oben genannten Standardprozedur Polyesterharze mit verschiedenen Anteilen Itaconsäure und Methylbernsteinsäure hergestellt. Zur Vereinfachung wurde eine Benennung nach dem Itaconsäureanteil eingeführt. So wird ein Polyesterharz mit 1,3-Propandiol und einem Itaconsäureanteil von 100 % im weiteren Verlauf 100IAPD genannt (Tabelle 23).

Tabelle 23: Anteile der Säuren in den hergestellten UP-Harzen mit 1,3-Propandiol

	Anteil [%]			
Itaconsäure	100	75	50	25
Methylbernsteinsäure	0	25	50	75
Benennung	100IAPD	75IAPD	50IAPD	25IAPD

Der Zusatz vom Reaktivverdünner zum UP-Harz wurde durch die verwendeten Akronyme DEI für Diethylitaconat, DBI für Dibutylitaconat, DiPI für Diisopropylitaconat und MMA für

Methylmethacrylat sowie im letzteren den prozentualen Anteil im UP-Harz gekennzeichnet. So weist ein Polyesterharz mit 75 % Itaconsäureanteil und 16,5 wt.-% Methylmethacrylat das Kürzel 75IAPD 16,5MMA auf. Da bei den Reaktivverdünnern DEI, DiPI und DBI immer ein Gewichtsanteil von 40 wt.-% verwendet wurde, wurde bei diesen Reaktivverdünnern auf die wt.-%-Angabe verzichtet.

Die hergestellten Polyesterharze konnten mit den in Tabelle 24 dargestellten Molmassen hergestellt werden, wobei die Polydispersität als Quotient des Gewichtsmittels der Molmasse M_w und des Zahlenmittels der Molmasse M_n berechnet wird.

Tabelle 24: Molmassen der hergestellten UP-Harze

UP-Harz	M_n	M_w	Polydispersität D
100IAPD	1.114,75	1.372,48	1,23
75IAPD	1.145,17	1.420,08	1,24
50IAPD	1.465,14	2.196,81	1,50
25IAPD	1.822,15	3.118,32	1,71

Im Allgemeinen werden für Polykondensationen Polydispersitäten von ungefähr zwei erwartet. In den hergestellten UP-Harzen werden jedoch kleinere Polydispersitäten erzielt. Dies ist auf die CC-Doppelbindung und die damit einhergehende sterische Hinderung einer der beiden Carboxylgruppen zurückzuführen. Es ist ersichtlich, dass mit sinkendem Itaconsäureanteil die erreichten Molmassen der UP-Harze steigen und höhere Polydispersitäten vorliegen. Dies deutet bereits auf eine inhomogene Verteilung der UP-Harzkomponenten hin. Diese Uneinheitlichkeit sollte sich ebenfalls in den Eigenschaften der gehärteten Polyesterharze widerspiegeln.

5.2.1. Glasübergangstemperatur

Der Zustand von amorphen Polymeren hängt von der Temperatur und von der Zeit der Temperatureinwirkung ab. Es wird zwischen fünf Zuständen der Polymere unterschieden. Bei niedrigen Temperaturen sind alle amorphen Polymere steif und glasartig. Dieser Zustand wird Glaszustand genannt. Beim Erwärmen erweichen Polymere bei einer charakteristischen Temperatur der sogenannten Glasübergangstemperatur. Über dem Bereich der Glasübergangstemperatur folgt ein gummiartiger Plateaubereich in dem eine gummiartige Elastizität vorliegt. Wird die Temperatur weiter erhöht, weisen Polymere je nach Dauer der Belastung elastische Eigenschaften (kurze Belastung) oder Fließeigenschaften (lange Belastung) auf, bedingt durch die teilweise Entschlaufung der Polymerketten. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung findet vollständige Entschlaufung der Polymerketten statt und das Polymer verhält sich wie ein Fluid. Das Verhalten von vernetzten Polymeren weist bei Temperaturerhöhung keine Fließeigenschaften auf, sondern verbleibt auf dem Plateaubereich bis zur Zersetzung (L. H. Sperling 2005), da die eingebrachte Energie von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten elastisch gespeichert wird.

Durch Polykondensation wurden aus Itaconsäure und Methylbernsteinsäure und 1,3-Propandiol ungesättigte Polyesterharze hergestellt und anschließend durch radikalische Polymerisation mit Reaktivverdünnern ausgehärtet und charakterisiert. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften der hergestellten Prüfkörper wurden wie oben beschrieben gemessen und sind in Tabellen Tabelle 25, Tabelle 32, Tabelle 33 und Tabelle 34 dargestellt.

Vor der Messung der einzelnen Prüfkörper muss sichergestellt werden, dass die Messung im linear viskoelastischen Bereich der Probe durchgeführt wird. Es wird ein sogenannter Amplitudensweep ausgeführt. In diesem Versuch wird die Probe mit einer steigenden Amplitude bei konstanter Temperatur gemessen und Speicher- und Verlustmodul aufgezeichnet. Bei kleinen Amplituden bleiben die gemessenen Module konstant. Dieser Bereich wird als linear-viskoelastischer Bereich bezeichnet. In Abbildung 56 ist ein Amplitudensweep der Probe dargestellt. Mit allen anderen Proben wurde ebenfalls ein Amplitudensweep durchgeführt.

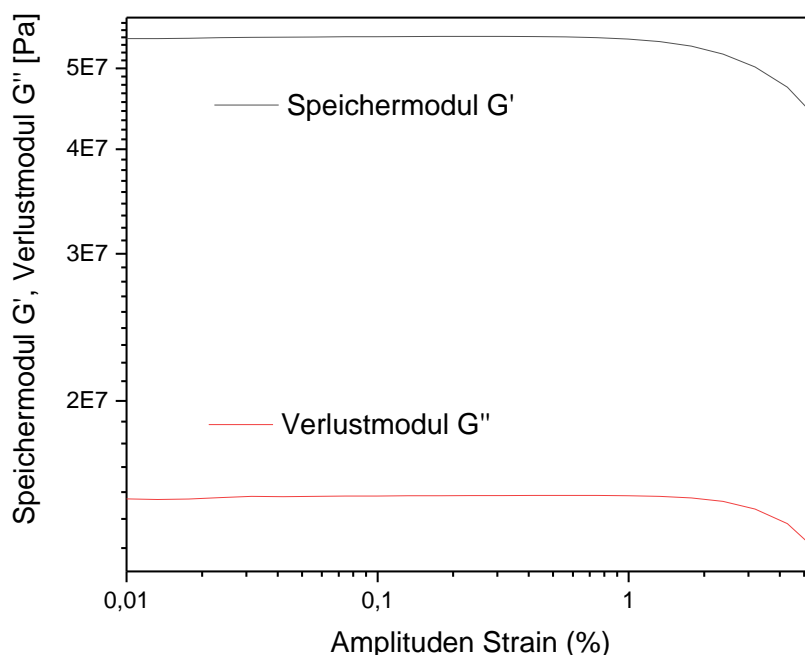


Abbildung 56: Darstellung des Speichermoduls und Verlustmoduls im Amplitudensweep von 50IAPD DBI bei 23 °C, Messfrequenz 10 Hz

Zu erkennen ist, dass die Module bei kleinen Amplituden konstant bleiben. Die Probe befindet sich im linear-viskoelastischen Bereich. Erst bei höherer Amplitude zeigt sich eine Veränderung der Module und die Probe geht in den nichtlinear-viskoelastischen Bereich über. In den nachfolgenden Experimenten wurde die Amplitude für jede Probe so gewählt, dass der linear-viskoelastische Bereich eingehalten wurde.

Abbildung 57 zeigt ein Beispieldiagramm einer Messung mit der DMA. Alle anderen Messungen sind im Anhang zu finden.

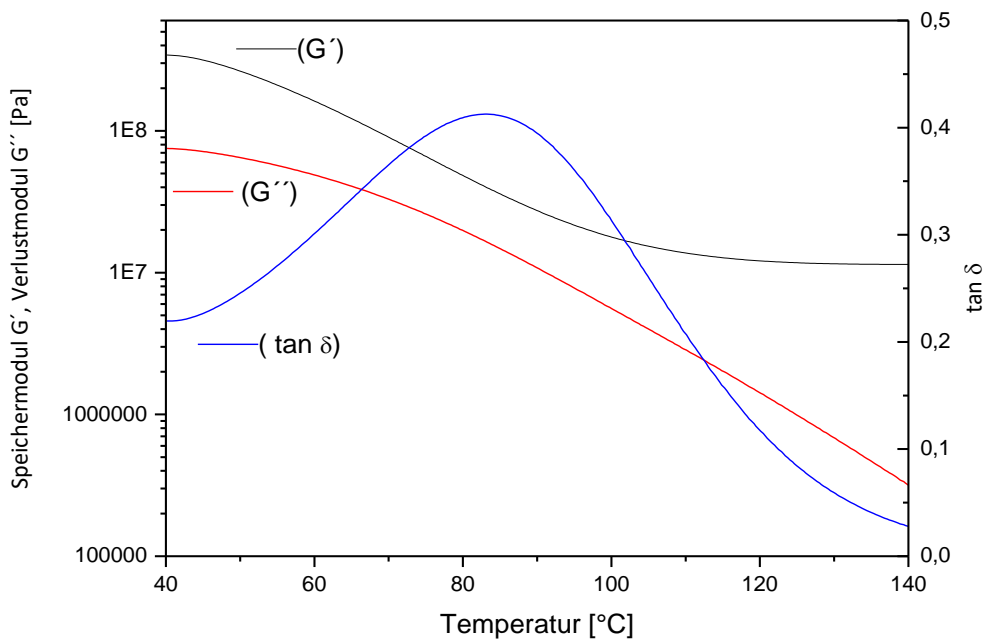


Abbildung 57: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz

Der Speichermodul zeigt zu Beginn der Messung den glasartigen Zustand des Polymers auf. Der Speichermodul liegt im Glaszustand bei in der Größenordnung von 10^8 Pa und fällt beim Glasübergang deutlich herab. Dem Glasübergang schließt sich der gummielastische Plateaubereich an. Als Glasübergangstemperatur wurde das Maximum von $\tan \delta$ bestimmt. Andere Methoden verwenden das Maximum des Verlustmoduls oder das Minimum der ersten Ableitung des Speichermoduls zur Bestimmung des Glasübergangs. In der Regel werden geringere Werte für die Glasübergangstemperatur aus dem Verlustmodul und der Ableitung des Speichermoduls erhalten. Die Glasübergangstemperatur kann außerdem mit der Dynamischen Differenz Kalorimetrie (engl. DSC) oder der Thermomechanischen Analyse (TMA) gemessen werden. Anders als der Schmelzpunkt eines Polymers ist die Glasübergangstemperatur kein scharf ausgebildeter Punkt, sondern erstreckt sich über einen Temperaturbereich. Eine größere Breite des Glasübergangsbereiches kann ein Indiz für ein inhomogenes Netzwerk sein. In Tabelle 25 sind die Glasübergangstemperaturen der gehärteten Polyesterharze dargestellt. Die UP-Harze 100IAPD DEI und 100IAPD DiPI ließen sich nicht mit der DMA vermessen, da eine erhöhte Brüchigkeit der Prüfkörper dazu führte, dass ein Einspannen in die Messvorrichtung zum Bruch der Prüfkörper führte. Bei diesen UP-Harzen wurde die Glasübergangstemperatur mit der DSC bestimmt. Obwohl die Methoden DSC und DMA ein anderes Messprinzip aufweisen, wobei bei der DMA mechanische Vorgänge und bei der DSC energetische Vorgänge zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur herangezogen werden, ist es möglich die ermittelten Glasübergangstemperaturen miteinander zu vergleichen.

Tabelle 25: Glasübergangstemperaturen der gehärteten Polyesterharze in °C

T_g [°C]	40 % MMA	16,5 % MMA	40 % DBI	40 % DEI	40 % DiPI
100IAPD	111-114	101-102	90 – 92	103 – 105 (DSC)	105 – 106 (DSC)
75IAPD	82-83	72-74	82 – 83	98 – 100	104 – 106
50IAPD	8-10(45-48).	6-8(19-22)	0-2(45-49)	8-9(52-54))	13 – 14(71-72)
25IAPD	n.b.	(-8) – (-6)	(-18) – (-17)	(-11) – (-9)	(-12) – (-11)

Die Glasübergangstemperatur und die mechanischen Eigenschaften eines Polymers hängen u.a. mit der Molmasse des Polymerrückgrates und der Vernetzungsdichte ab. Daher können Rückschlüsse auf die erhaltenen Werte für die erhaltenen Glasübergangstemperaturen gezogen werden. Durch Veränderung der Zusammensetzung des Polyesterharzes durch Verringerung des Itaconsäureanteils sinkt die Anzahl der verfügbaren Doppelbindungen und folglich die Vernetzungsdichte und somit die Glasübergangstemperatur der ausgehärteten Polyesterharze. Innerhalb der Versuchsreihe mit sinkendem Itaconsäureanteil fällt die Glasübergangstemperatur bei allen untersuchten Reaktivverdünnern ab. Die Glasübergangstemperatur ist mit der Vernetzungsdichte von Polymeren verknüpft (Jia Liu, Hung-Jue Sue et al. 2009). Je dichter ein Netzwerk, desto geringer ist die Verhängungsmolmasse und desto starrer das Netzwerk. Da die Glasübergangstemperatur mit der Flexibilität der Hauptkette zusammenhängt, besitzt ein starres Netzwerk mit engmaschiger Verknüpfung eine größere Glasübergangstemperatur als ein Netzwerk bei dem die Verknüpfungen weiter voneinander entfernt sind. Des Weiteren hängt die Glasübergangstemperatur mit der Struktur der Verknüpfungen ab. Die Verknüpfungen können durch Variation der Kettenlänge oder der Verzweigung maßgeblich zur Glasübergangstemperatur beitragen. Aus den Werten für den Glasübergang innerhalb der Reihe 100IAPD ist ersichtlich, dass die Glasübergangstemperatur im Allgemeinen mit länger werdender Alkylkette im Reaktivverdünner (40MMA > DEI \approx DiPI > DBI) abnimmt. Die längeren Molekülstrukturen funktionieren wie ein Platzhalter und ermöglichen dem Polymerrückgrat eine größere Bewegungsfreiheit, da mehr leerer Raum im Polymer vorhanden ist und folglich sinkt die Glasübergangstemperatur. Diese Beobachtungen stimmen mit denen aus der Dissertation von Christine Rüdiger überein (Christine Rüdiger 2000). Im UP-Harz mit dem Reaktivverdünner Diisopropylitaconat trägt die Struktur des Alkylrestes zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur bei. Durch die Struktur entsteht eine andere räumliche Koordination der Verknüpfung an das Polymerrückgrat wobei die Isopropyleinheit wie ein Widerhaken funktioniert. Die Verknüpfung weist keine glatte Struktur wie in DEI oder DBI auf und die Molekülketten können schlechter aneinander vorbei gleiten, so dass die Glasübergangstemperatur erhöht wird und geringfügig höher als vom UP-Harz mit DEI liegt. Würde n-Propylitaconat als Reaktivverdünner eingesetzt werden, so wäre die Glasübergangstemperatur wahrscheinlich zwischen dem UP-Harz mit DEI und DBI angesiedelt. Weiterhin ist erkennbar, dass auch der Anteil des Reaktivverdünners einen

Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des UP-Harzes hat. Es ist zu erkennen, dass die UP-Harze mit 40 % MMA erhöhte Glasübergangstemperaturen gegenüber den mit 16,5 % MMA aufweisen. Die Breite der $\tan \delta$ -Peaks zur Bestimmung des Glasübergangs deutet bei den Polyesterharzen mit 75 % Itaconsäureanteil bereits auf eine Veränderung im Polymernetzwerk hin. Bei den Polyestern mit 50 % Itaconsäureanteil fällt auf, dass zwei Glasübergänge vorhanden sind. Die Entstehung von zwei Glasübergangspunkten in Polymeren kann im allgemeinen u.a. folgende Gründe haben:

- Es können zwei nebeneinander existierende Netzwerke vorliegen, sogenannte interpenetrierende Netzwerke.
- Verblendete Polymere liegen phasensepariert vor und zeigen die Glasübergänge der jeweiligen Polymerspezies
- Das Polymernetzwerk besteht aus zwei oder mehreren Kettensegmenten die entweder unvernetzt oder vernetzt sind und so zwei voneinander unterscheidbare Beweglichkeiten haben können.

Die ersten beiden Fälle können während des blendings von Polymeren auftreten, unterscheiden sich aber in der Art der Herstellung. Mit dem blending von Polymeren können verbesserte Eigenschaften und geringere Herstellungskosten von Polymeren in Vergleich zu separaten Polymeren erzielt werden. Im Fall von den in dieser Arbeit gefertigten Duomeren entstehen zwei Glasübergangstemperaturen durch das Vorhandensein von zwei vorhandenen Segmentspezies. Zum einen liegen Segmente des Polymerrückgrates ohne Vernetzungen vor, in dem Methylbernsteinsäurepolyesterkomponenten vorliegen. Zum anderen entsteht ein Netzwerk mit Itaconsäurepolyesterkomponenten die mit den Reaktivverdünnern Vernetzungen ausbilden und zu einer erhöhten Kettenfestigkeit und Vernetzungen untereinander beitragen (vgl. Abbildung 58, Abbildung 59 und Abbildung 60).

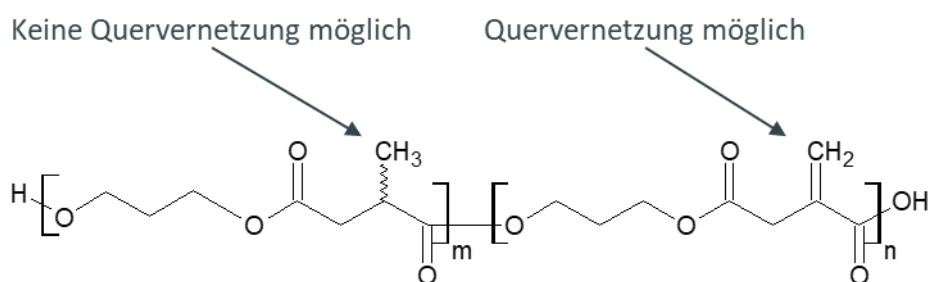


Abbildung 58: Möglichkeiten der Quervernetzung in den hergestellten Copolymeren

Des weiteren haben Copolymere gleicher Zusammensetzung statistisch zwar die gleiche Anzahl an reaktiven Zentren aber die Verteilung im Grundgerüst kann uneinheitlich sein (vgl. Abbildung 59 und Abbildung 60).

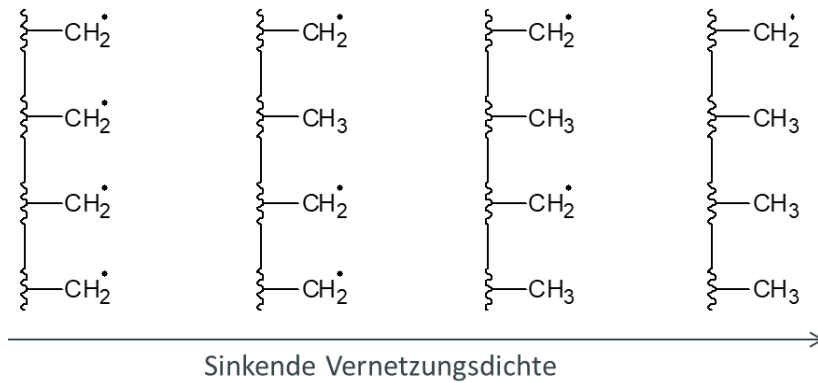


Abbildung 59: Sinkende Quervernetzungsichte mit Abnahme der reaktiven Zentren

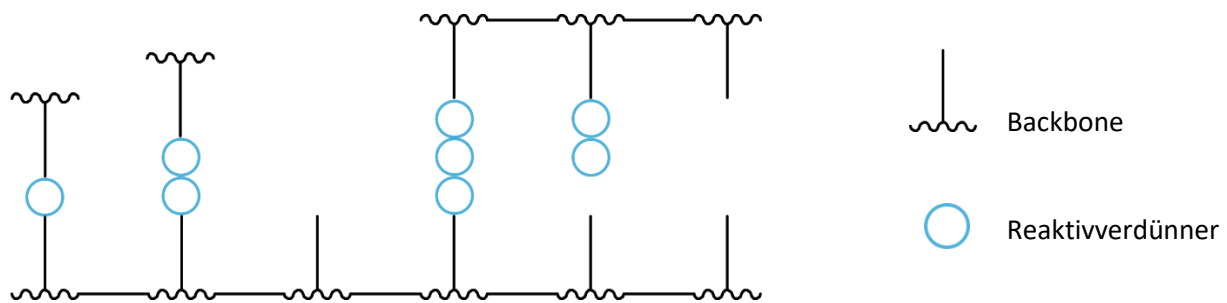


Abbildung 60: Uneinheitliche Verteilung der Reaktivverdünner im Copolymer

Durch eine geschickte Wahl des Reaktivverdünners und dessen Menge können die Eigenschaften der Polyester somit gezielt eingestellt werden. Die Glasübergangstemperaturen der Methylbernsteinsäurepolyesterkomponenten liegen je nach verwendetem Reaktivverdünner im Bereich von 0-14 °C. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur für ein Polyesterharz aus Methylbernsteinsäure und 1,3-Propandiol im Bereich von 8-10 °C liegt. Dies deutet darauf hin, dass der $\tan \delta$ -Peak in diesem Bereich durch die Methylbernsteinsäurepolyestersegmente verursacht wird. Im weiteren Verlauf der $\tan \delta$ -Kurve ist die Glasübergangstemperatur der Segmente mit Itaconsäurepolyesterkomponenten und den Reaktivverdünner zu erkennen (siehe Abbildung 61).

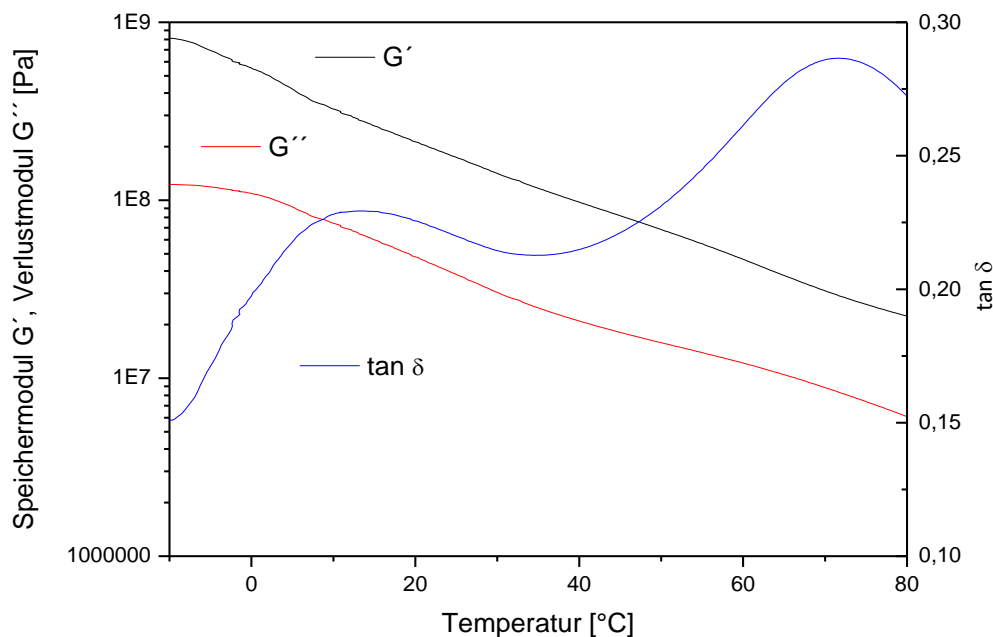


Abbildung 61: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DIPI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz

Diese Glasübergangstemperatur liegt je nach verwendetem Reaktivverdünner im Bereich von 19-72 °C. Die Gründe für eine solch große Differenz zwischen den Reaktivverdünnern liegen in der unterschiedlichen Struktur und Reaktivität der Reaktivverdünner. Im Verlauf der Härtingsreaktion trägt die Beweglichkeit der Moleküle zusätzlich zur Veränderung der Glasübergangstemperatur bei. So können kleinere beweglichere Moleküle wie MMA besser durch das Harz oder Gel diffundieren und tragen so zu einem gut vernetzten Netzwerk bei. Es kommt zu einer Ausbildung von Polymereinheiten mit einer Zweiphasenstruktur. Zum einen bildet sich ein Netzwerk zwischen den quervernetzten Itaconsäurepolymereinheiten aus, zum anderen liegt eine unvernetzte Polymerstruktur des Polymerrückgrates aus den Methylbernsteinsäureeinheiten vor. Ein Hinweis auf eine verschiedenartige Reaktionsgeschwindigkeit von Itaconsäure und Methylbernsteinsäure während der Polykondensation mit 1,3-Propandiol, wurde, im Gegensatz zu der Polykondensation von Bernsteinsäure und Itaconsäure mit 1,4-Butandiol (S. Brännström et al. 2017), nicht gefunden. Vermutlich liegt dies in der Ähnlichkeit von Itaconsäure und Methylbernsteinsäure begründet. Das Auftreten von zwei Glasübergangstemperaturen tritt bei Polymerblends, Ppropf- und Blockcopolymeren und interpenetrierenden Polymer-Netzwerken auf, wenn diese phasensepariert sind (J. H. Sperling 2006). Zur Aufklärung der Struktur der hergestellten Polymere wurden die Vernetzungsdichten der Polymere bestimmt (siehe Abschnitt 5.2.2).

Die Untersuchung der Polymerisationsreaktion der UP-Harze und MMA wurde mithilfe der Theorie der Copolymerisation durchgeführt (Abschnitt 5.2.3). Da die radikalische Härtung der UP-Harze eine

Copolymerisation der UP-Harze mit dem Reaktivverdünner ist, können die in Kapitel 3.3.5 dargestellten Reaktionen auftreten.

5.2.2. Vernetzungsdichte

Bei Erhöhung der Temperatur durchlaufen Polymere die in Kapitel 5.2 beschriebenen Eigenschaften. Bei vernetzten Polymeren verändert sich der Speichermodul bei Erreichen des gummiartigen Plateaubereiches nicht weiter. Die Länge des gummiartigen Plateaubereiches bei linear vernetzten Polymeren ist mit dem Molekulargewicht des Polymers verbunden. Je länger das gummielastische Plateau, desto größer ist das Molekulargewicht des Polymers (L. H. Sperling 2005) (vgl. Abbildung 62).

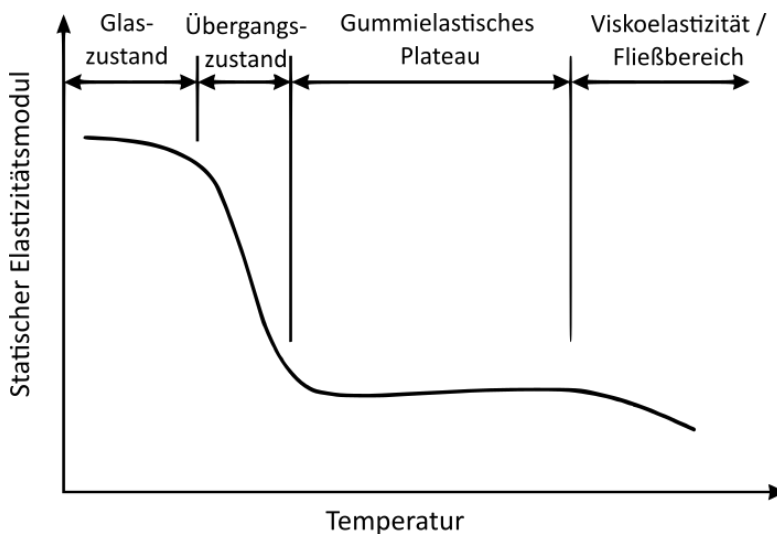


Abbildung 62: Einfluss der Temperatur auf den statischen Elastizitätsmodul von linear vernetzten Polymeren

Bei quervernetzten Polymeren ist dieses Plateau des Speichermoduls G_p direkt mit der Vernetzungsdichte ν der Polymere über Gleichung (35) verbunden.

$$\nu = \frac{G_p}{3\sigma RT} \quad (35)$$

Aus den Messkurven der DMA ergeben sich die in Tabelle 26 dargestellten Werte für die Plateauwerte der Speichermodule. Wurde das Plateau nicht vollständig erreicht, wurden die letzten Messwerte der einzelnen Kurven als Näherung herangezogen.

Tabelle 26: Plateauwerte der Speichermodule der hergestellten Polymere in [Pa]

G_p [Pa]	40 % MMA	16,5 % MMA	DBI	DEI	DiPI
100 % IA	$5,05 \cdot 10^7$	$5,01 \cdot 10^7$	$1,11 \cdot 10^8$	-	-
75 % IA	$1,14 \cdot 10^7$	$1,95 \cdot 10^7$	$6,68 \cdot 10^7$	$8,49 \cdot 10^7$	$9,41 \cdot 10^7$
50 % IA	$3,88 \cdot 10^6$	$6,31 \cdot 10^6$	$1,48 \cdot 10^7$	$3,92 \cdot 10^7$	$2,08 \cdot 10^7$
25 % IA	n.b.	$8,82 \cdot 10^5$	$1,92 \cdot 10^6$	$1,26 \cdot 10^6$	$1,30 \cdot 10^6$

Im Allgemeinen führt ein größerer Plateauwert zu harten aber auch brüchigen Duromeren. Die UP-Harze 100IAPD DEI und 100IAPD DiPI ließen sich nicht mit der DMA vermessen, da eine erhöhte

Brüchigkeit der Prüfkörper dazu führte, dass ein Einspannen in die Messvorrichtung den Bruch der Prüfkörper bewirkte. Daher fehlen die Plateauwerte für diese UP-Harze. Es ist zu erkennen, dass die Plateauwerte mit sinkendem Itaconsäureanteil abnehmen. Dies ist auf die Vernetzungsdichte ν des Duromers zurückzuführen.

Die Vernetzungsdichte ν des Polymers kann mit Gleichung (35) (L. C. Yamasaki, A. G. De Vito Moraes et al. 2013) errechnet werden.

Mit den Dichten aus Tabelle 27 ergeben sich die in Tabelle 28 dargestellten Werte für die Vernetzungsdichten der hergestellten Polymere. Hierbei wurde die Dichteänderung mit der Temperatur nicht in die Berechnung einbezogen und die Dichte bei Raumtemperatur mittels Auftriebsmethode bestimmt.

Tabelle 27: Werte für die Dichte der hergestellten Polymere

Dichte [g/cm ³]	40 % MMA	16,5 % MMA	DBI	DEI	DiPI
100 IAPD	1,3209	1,328	1,2443	1,3051	1,2771
75 % IAPD	1,2918	1,3031	1,2481	1,2783	1,2734
50 %IAPD	1,2601	1,2618	1,2191	1,2532	1,2287
25 % IAPD	-	1,2288	1,1825	1,2136	1,1664

Tabelle 28: Vernetzungsdichten ν der hergestellten Polymere berechnet nach Gleichung (35)

Vernetzungsdichte ν [mol/kg]	40 % MMA	16,5 % MMA	DBI	DEI	DiPI
100 % IAPD	5,96391	5,15963	12,20047	--	--
75 % IAPD	1,20695	2,04661	7,31991	9,08351	10,10657
50 %IAPD	0,41244	0,70453	1,66036	4,27804	2,31524
25 % IAPD	--	0,09661	0,22206	0,142	0,15243

Aus Tabelle 28 lässt sich ableiten, dass mit sinkendem Itaconsäureanteil die Masse der Segmente zwischen zwei Vernetzungspunkten zunimmt und eine geringere Vernetzungsdichte ν der Polymere resultiert. Die größere Masse zwischen zwei Vernetzungspunkten geht mit einer leichteren Bewegung der Kettensegmente einher und führt zu einem geringeren Glasübergangspunkt. Die Vernetzungsdichten ν korrelieren daher mit den Glasübergangstemperaturen aus Tabelle 25. Eine Besonderheit stellen die UP-Harze mit MMA als Reaktivverdünner dar. Bei diesen Polymeren liegen trotz niedrigerer Vernetzungsdichten ν bei 100IAPD höhere Glasübergangstemperaturen vor. Dies deutet auf ein inhomogenes Netzwerk von UP-Harz und Reaktivverdünner hin. Um dies zu untersuchen wurden die Reaktivitätenverhältnisse der UP-Harze mit Methylmethacrylat untersucht und die Copolymerisationsparameter dieser Reaktion aufgestellt.

5.2.3. Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisationsparameter gelten immer nur für einen bestimmten Typ von reaktiven Zentren und müssen für jede Reaktion mit verschiedenen Reaktanden neu ermittelt werden. Mithilfe der Copolymerisationsparameter ist ein tieferes Verständnis von Struktur, Morphologie und mechanischen Eigenschaften der Polymere möglich.

Zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 werden Polymerisationen mit verschiedenen Konzentrationen der Reaktanden bis zu einem geringem Umsatz von bis zu maximal 5 % durchgeführt. Anschließend wird die Zusammensetzung des Copolymers mit Hilfe geeigneter analytischer Methoden bestimmt (vgl. 3.3.5). Die Copolymerisationsgleichung wird in eine linearisierte Form überführt, und die Copolymerisationsparameter aus der Steigung der Geraden und dem Schnittpunkt mit der y-Achse ermittelt.

Die Kreuzpolymerisation von 100IAPD mit MMA wurde durchgeführt und die Copolymerisationsparameter bestimmt. Die Bestimmung der Parameter bei der Kreuzpolymerisation mit MMA wurde mithilfe von NMR-Untersuchungen durchgeführt, da die erhöhte Reaktivität von MMA bereits in der Säule der GPC zur Polymerisation führte. Aus dem Verhältnis der Integrale der Doppelbindungsprotonen des Polymerrückgrats ($\delta = 6,33$ ppm und $\delta = 5,73$ ppm), den Doppelbindungsprotonen des MMA ($\delta = 6,10$ ppm und $\delta = 5,57$ ppm) und zwei ausgewählten nicht reaktiven Signalen für die jeweilige Spezies ($\delta = 3,34$ ppm für das UP-Harz; $\delta = 1,94$ ppm für MMA) kann der Umsatz bestimmt werden. Bei den in der Auswertung verwendeten Polymeren liegt der Umsatz der Doppelbindungsprotonen des Polymerrückgrates bei unter 5%.

Tabelle 29: Umsatzbestimmung der Reaktanden bei der Kreuzpolymerisation von IAPD 16,5 MMA

	2H IAPD Doppelbindung	2H IAPD Rückgrat	2H MMA Doppelbindung	3H MMA Methylgruppe
Reaktionszeit 0 Minuten	13,5543	13,6012	2,14735	2,4168
Reaktionszeit 30 Minuten	12,7293	12,8212	2,1843	2,5872
Verhältnis der Doppelbindungsprotonen vor der Reaktion	0,9966		0,8884	
Verhältnis der Doppelbindungsprotonen nach der Reaktion	0,9928		0,8442	
Umsatz der Protonen [%]	0,38		4,42	

Tabelle 30: Umsatzbestimmung der Reaktanden bei der Kreuzpolymerisation von IAPD 40 MMA

	2H IAPD Doppelbindung	2H IAPD Rückgrat	2H MMA Doppelbindung	3H MMA Methylgruppe
Reaktionszeit 0 Minuten	10,9424	11,1501	3,8628	4,0405
Reaktionszeit 30 Minuten	10,1731	10,4718	3,3900	3,7626
Verhältnis der Doppelbindungsprotonen vor der Reaktion	0,9814		0,9560	
Verhältnis der Doppelbindungsprotonen nach der Reaktion	0,9715		0,9010	
Umsatz der Protonen [%]	0,99		5,5	

Aus dem ermittelten Umsatz der Protonen lassen sich die Copolymerisationsparameter der Reaktion durch Auftragung der Terme $\ln(1 - x_1)$ gegen $\ln(1 - x_2)$ ermitteln. Für das Makromolekül ergibt sich ein Copolymerisationsparameter von $r_1 = 0,56$. Im Hinblick auf den Aufbau der Netzwerkstruktur, bedeutet dies, dass das Monomer MMA bevorzugt an das reaktive Kettenende addiert.

Bei näherer Betrachtung der NMR-Signale der Protonen fällt auf, dass zwei Doppelbindungsprotonen des UP-Harzes ($\delta = 6,33$ ppm und $\delta = 5,73$ ppm) ein geringeres Signal als zwei Protonen des Polymerrückgrats ($\delta = 3,34$ ppm) hervorrufen.

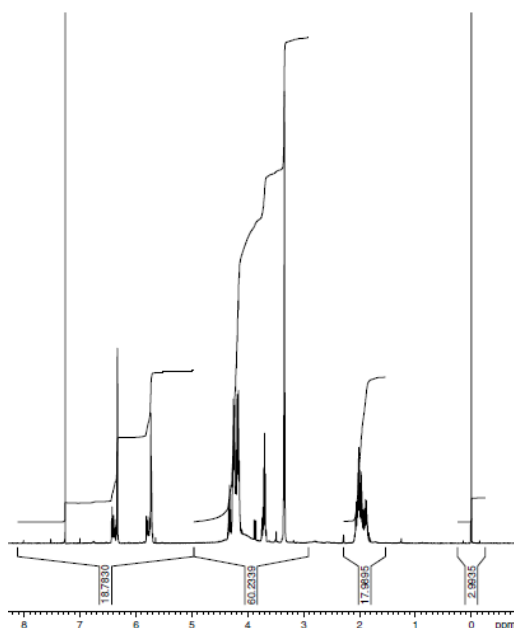


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD

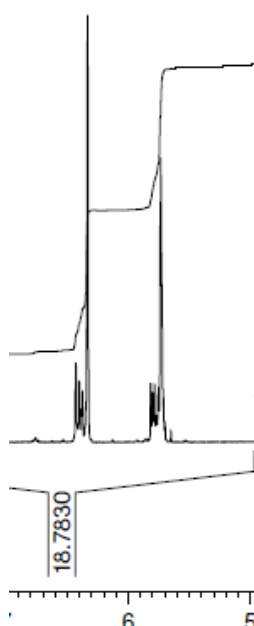


Abbildung 64: Vergrößerung der Signale der Protonen der Doppelbindung

Dies kann ein Hinweis auf eine stattgefundene Ordel- Reaktion, eine Isomerisierung der Itaconatbausteine nach Abbildung 3 oder auf eine vorzeitige Vernetzung der UP-Harze während der Polykondensationsreaktion sein. Um dies zu untersuchen, wurden während der Polykondensationsreaktion Proben entnommen und NMR-Untersuchungen durchgeführt. Die Integrale der Protonen 3 und 5 aus Abbildung 65 wurden untersucht.

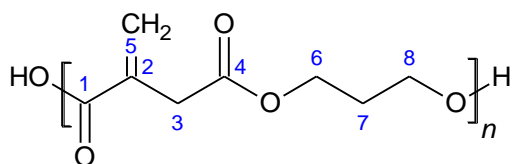


Abbildung 65: Nummerierung der Protonen in 100IAPD

Tabelle 31: Integral der ausgewählten Protonen während der Kondensationsreaktion

Reaktionszeit [Minuten]	2H Doppelbindungsprotonen (5)	2H Protonen Doppelbindung (3)	neben
0	13,7722	13,7386	
30	14,3006	14,3803	
60	1,8314	1,7109	
90	1,9414	2,0132	
120	1,9697	2,0110	
150	1,9812	1,9976	
180	1,8958	1,9329	

Es wird deutlich, dass die beiden Doppelbindungsprotonen im Verlauf der Reaktion im Mittel ein geringeres Signal als zwei Protonen aus dem Polymerrückgrat hervorrufen. Ferner ist ein Hinweis auf

eine eingetretene Ordel-Reaktion im Spektrum zu erkennen. Für eine Addition in Position 2 bzw. Position 5 (Abbildung 65) an die Doppelbindung konnte ein Nachweis in Form von Signalen im Bereich von $\delta = 1,89$ ppm und $\delta = 3,7$ ppm gefunden werden. Diese Signale bilden sich bei der Ausbildung von verzweigten Itaconaten aus (Thomas Farmer, Rachael Castle et al. 2015). Es wird deutlich, dass die Doppelbindung von IAPD schon während der Polykondensation mit Diolen aufgrund der erhöhten Temperaturen zu Polymerisation neigt, zumal zu Beginn der Reaktion diese Signale nicht vorhanden sind und erst im Laufe der Reaktion größer werden (vgl. weitere Spektren im Anhang). Eine genauere Betrachtung dieses Phänomens ist auf Grund von teilweiser Überlappung der Signale bei $\delta = 1,89$ ppm nicht möglich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation von MMA ist nach den vorausgegangenen Untersuchungen (Tabelle 30) größer als die Reaktionsgeschwindigkeit des UP-Harzes. Dieses Verhalten führt während der Härtingsreaktion der UP-Harze zu einer stärkeren Anlagerung von MMA an das reaktive Kettenende und letztlich zu einem inhomogeneren Netzwerk mit einer ungleichmäßigeren Verteilung der Reaktanden im Duomer.

Zilg et al. untersuchten die Morphologie und thermomechanische Eigenschaften von Epoxidharzen und stellten fest, dass die Veränderung der Glasübergangstemperatur nicht immer mit der Veränderung der mechanischen Eigenschaften einhergeht (Carsten Zilg, Rolf Mülhaupt et al. 1999). Sie führten die schwächeren mechanischen Eigenschaften auf ein inhomogenes Netzwerk zurück, welches sich durch verschiedene Härtungsgeschwindigkeiten der Moleküle untereinander ausgebildet hatte.

Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Duomere wurden untersucht und mit Hinblick auf die Ausbildung eines homogenen Netzwerkes diskutiert. Die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper wurden im Biegeversuch in Anlehnung an DIN EN ISO 178 und im Zugversuch in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1 gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen Tabelle 32 bis Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 32: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Dibutylitaconat

	100IAPD	75IAPD	50IAPD	25IAPD
Biegemodul [MPa]	7700	7200	400	27
Biegefestigkeit [MPa]	68	54	11	2
Zugmodul [MPa]	297	150	10,4	1,1
Zugfestigkeit [MPa]	3,5	3,1	2	0,2
Bruchdehnung [%]	0,8	2	13	22

Tabelle 33: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Diethylitaconat

	100IAPD	75IAPD	50IAPD	25IAPD
Biegemodul [MPa]	11900	13400	979	25
Biegefestigkeit [MPa]	118	148	18	Kein Bruch

Tabelle 34: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Diisopropylitaconat

	100IAPD	75IAPD	50IAPD	25IAPD
Biegemodul [MPa]	9410	9230	2200	22
Biegefestigkeit [MPa]	73	66	34	Kein Bruch

Tabelle 35: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner 40 wt.-% Methylmethacrylat

	100IAPD	75IAPD
Biegemodul [MPa]	14200	5710
Biegefestigkeit [MPa]	218	95,3
Zugmodul [MPa]	n.b.	2180
Zugfestigkeit [MPa]	n.b.	39,2
Bruchdehnung [%]	n.b.	2,4

Tabelle 36: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner 16,5 wt.-% Methylmethacrylat

	100IAPD	75IAPD
Biegemodul [MPa]	12700	6210
Biegefestigkeit [MPa]	173	104
Zugmodul [MPa]	258	234
Zugfestigkeit [MPa]	29,2	33,1
Bruchdehnung [%]	2,9	9,4

Für die Prüfkörper 25IAPD DEI und 25IAPD DiPI kann keine Biegefestigkeit angegeben werden, da die Prüfung im zulässigen Bereich des Prüfgeräts zu keinem Bruch führte.

Der Speichermodul ist oft mit der Steifigkeit eines Materials verbunden und verweist auf die in der Probe gespeicherte Energie nach dem Aufbringen der Belastung. Werden die Speichermodule innerhalb der Versuchsreihe mit sinkendem Itaconsäureanteil betrachtet, nehmen die Moduli bei gleicher Temperatur ab. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen von S. Brännström et al. (2017) überein. Damit einher nehmen die mechanischen Eigenschaften bei allen untersuchten Reaktivverdünnern innerhalb dieser Reihe ab. Innerhalb der Reihe mit gleichen Itaconsäureanteil mit variierendem Reaktivverdünner unterscheiden sich die Werte jedoch deutlich voneinander.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die mechanischen Eigenschaften der UP-Harze nicht nur von der Vernetzungsdichte abhängen, sondern auch von der Zusammensetzung des Netzwerkes. Es ist zu erkennen, dass durch eine kürzere Seitenkette im Reaktivverdünner bessere mechanische Eigenschaften in den gehärteten Polyesterharzen bewirkt werden können. Für die UP-Harze mit MMA als Reaktivverdünner zeigen sich nochmals verbesserte mechanische Eigenschaften, was auf die Wirkung des MMA und die entstehende Netzwerkstruktur zurückzuführen ist. Die Art und die verwendete Menge der Reaktivverdünner stellen hierbei ein wichtiges Kriterium zur Bildung der Netzwerkstruktur dar und tragen sehr stark zu den im Polymer vorliegenden Eigenschaften bei.

Ein Vergleich der hergestellten Harze mit einem kommerziellen UP-Harz [Viapal UP 223 BS/65 35 % Styrolgehalt] zeigt, dass die Eigenschaften der Harze 100IAPD und 75IAPD vergleichbare Werte für die Biegemoduli und Biegefestigkeiten aufzeigen. Die Polyesterharze der Reihe 50IAPD zeigen Werte für Moduli, Bruchdehnung und Festigkeiten im Bereich von konventionellen Polyester-Topcoats [Disitron 420 C 25 % Styrolgehalt] (Tabelle 37).

Tabelle 37: Eigenschaften von konventionellen UP-Harzen und Topcoats

	konv. UP-Harz [1]	konv. Topcoat [2]
Biegemodul [MPa]	3500	900
Biegefestigkeit [MPa]	90	13
Zugmodul [MPa]	n.a.	n.a.
Zugfestigkeit [MPa]	55	12
Bruchdehnung [%]	2,5	30
Glasübergangstemperatur [°C]	130	50

[1] Viapal UP 223 BS/65 35 % Styrolgehalt [2] Disitron 420 C 25 % Styrolgehalt

Aus den erzielten Ergebnissen, lässt sich ableiten, dass der Reaktivverdünner Styrol durch Itaconsäurederivate ersetzt werden kann und die so hergestellten biobasierten UP-Harze annähernd ähnliche mechanische Kennwerte wie styrolbasierte UP-Harze erreichen. Ferner kann durch die Wahl der Itaconsäure- und Methylbernsteinsäureanteile ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der UP-Harze und im Topcoatbereich erzielt werden.

Zusammenfassung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Entwicklung von Itaconsäurederivaten und Verwendung dieser bei der Herstellung von UP-Harzen zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten. Eine Anwendung von Itaconsäurepolyestern im Topcoatbereich sollte somit ermöglicht werden. Ein Kriterium für den Einsatz von UP-Harzen als Topcoat ist die Flexibilität. Die partielle Substitution von Itaconsäure durch Methylbernsteinsäure führt zur Verringerung der Quervernetzungsichte und ermöglicht somit eine größere Flexibilität des entstehenden Duromers. Erhöhte Flexibilität ist bei Anwendungen im Topcoatbereich notwendig. Ein weiteres Ziel war die Substitution von Styrol durch biobasierte Reaktivverdünner. Hierfür wurden Dialkylitaconate aus Itaconsäure und Ethanol sowie Isopropanol hergestellt und ein kommerzielles Dibutylitaconat als Reaktivverdünner untersucht.

Bei der Untersuchung der Derivatisierungsmethoden von Itaconsäure zeigte sich, dass die katalytische Hydrierung von IA zu Methylbernsteinsäure ein effizienter Prozess ist. Diverse geträgerte Metallkatalysatoren wurden entwickelt und konnten durch einfache Methoden (Nassimprägnierung und incipient wetness) reproduzierbar hergestellt und erfolgreich in der Hydrierung von Itaconsäure angewendet werden. Die höchste Aktivität wurde für den Bimetallträgerkatalysator 5 % Pd-Pt/SiO₂ (Sipernat 22) mit 2800 g Itaconsäure / (h · g Metall) bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar und einer Eduktkonzentration von 50 g/L Itaconsäure und einem Reaktionsvolumen von 1 L erreicht. Die Langzeitstabilität des Katalysators wurde über fünf Hydrierungsversuche untersucht und zeigte eine stabile Aktivität.

Stand der Technik zur Herstellung von Methacrylsäure ist die Gewinnung aus fossilen Rohstoffen nach dem Cyanhydrin-Verfahren oder Oxidation von Isobuten oder tert-Butanol. Eine alternative Gewinnung von Methacrylsäure durch Decarboxylierung von Itaconsäure wurde in dieser Arbeit untersucht. Die Herstellung von biobasiertem Methylmethacrylat, welches als Ausgangsstoff für Polymethylmethacrylat und andere Polymere verwendet wird, würde dadurch ermöglicht. Die Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure wurde in einem wässrigen System bei Temperaturen von 200°C bis 375°C in einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor und zwei kontinuierlich betriebenen Reaktorsystemen untersucht. Die Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung zu Methacrylsäure konnte mit einer Ausbeute von 62 % bei 375 °C im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Im Vergleich zu den in der Literatur dargestellten verbesserten Selektivitäten bei der Decarboxylierung von Fettsäuren, konnte kein positiver Einfluss durch den Einsatz von Katalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure erreicht werden. Die Isolierung der Methacrylsäure aus der Reaktionslösung wurde nicht untersucht, da dies Stand der Technik ist.

Durch einen unkomplizierten Prozess der Hydrierung von Itaconsäure sowie die einfache Polykondensation von Itaconsäure-Methylbernsteinsäure-Gemischen mit 1,3-Propandiol konnten mit einfachen Methoden Polyesterharze auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Die Anwendung von Alkylitaconaten und Methylmethacrylat als Reaktivverdünner konnte zudem als Alternative von Styrol-basierten Reaktivverdünnern angewendet werden. Die neuen ungesättigten Polyesterharze zeichnen sich durch in weiten Grenzen einstellbare mechanische Eigenschaften aus. Durch Variation der Itaconsäuregehalte in den Polyesterharzen und Veränderung des Reaktivverdünners konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften der gehärteten Polyesterharze durch den Methylbernsteinsäuregehalt und die Wahl des Reaktivverdünners in ihrer Flexibilität und in den mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden können. Dies ermöglicht Verwendungen als Laminierharz für faserverstärkte Formteile oder als Polyesterharz für Topcoatanwendungen. Itaconsäurederivate können Styrol in UP-Harzen und im Topcoatanwendungen ersetzen und erreichen ähnliche mechanische Eigenschaften. Die resultierenden Produkte sind nahezu vollständig biobasiert und erfüllen die steigende Nachfrage nach biobasierten Polyesterharzen.

Ausblick

In der Derivatisierung von Itaconsäure konnten mit Bimetallträgerkatalysatoren erwähnenswerte Ergebnisse erzielt, und die Herstellung von Methylbernsteinsäure mit einfachen Methoden ermöglicht werden. Die Modifikation der Doppelbindungsichte mithilfe von Methylbernsteinsäure könnte weitere Anwendungen im Bereich der Polyesterherstellung aus nachwachsenden Rohstoffen finden. Die katalytische Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure ermöglicht eine effiziente Herstellung von Methylbernsteinsäure. Neue Anwendungen von Methylbernsteinsäure sind somit möglich, wie z.B. der Einsatz von Methylbernsteinsäure in abbaubaren Polyestern oder Schmelzklebeverbindungen. Eine Gewinnung von Methacrylsäure aus nachwachsenden Rohstoffen müsste weiter untersucht werden, da Nachteile wie toxische Ausgangsstoffe und ein großer Anfall von Nebenprodukten, wie im Aceton–Cyanohydrin Verfahren, so verhindert werden könnten. Dabei ist die Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure ebenso kritisch zu hinterfragen, da auch hier Aufgrund der besseren Reaktivität ein Salz der Itaconsäure verwendet wurde. Ein möglicher Ansatz die entstehenden Salzmengen zu verhindern würde die direkte Decarboxylierung von Itaconsäure erfordern. Die Entwicklung von katalytischen Prozessen zur direkten Decarboxylierung von Itaconsäure ist aktuell Gegenstand weiterer Untersuchungen. Neueste Ergebnisse zeigen, dass ein positiver Einfluss durch den Einsatz von Katalysatoren in der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure möglich ist (Bohre et al. (2019), Thakur et al. (2019)). Ausgehend von diesen Ergebnissen bieten sich neue Ansätze zur Untersuchung der katalysierten Decarboxylierung von Itaconsäure. Kürzere Reaktionszeiten bei gleichzeitig hoher Ausbeute sollten in Zukunft mit neuen Katalysatoren erzielt werden können und zur Kommerzialisierung der Herstellung von Methacrylsäure aus nachwachsenden Rohstoffen beitragen.

Durch Kombination von biobasierten UP-Harzen mit Natur-, Glas- oder Carbonfasern könnten die mechanischen Eigenschaften von hergestellten Kompositmaterialien deutlich verbessert werden, sodass weitere Anwendungsmöglichkeiten im zivilen Luftfahrtbereich oder Sportartikelbereich ermöglicht würden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Zusatz von Additiven (z.B. Flammschutzmittel) und Füllstoffen (z.B. Ruß, Calciumcarbonat), um die Eigenschaften weiter anzupassen.

Literaturverzeichnis

(BMEL), (2014) Neue Produkte: Aus Natur gemacht Nachhaltige Rohstoffe im Alltag. Broschüre.

(FNR), (2014). Marktanalyse Nachhaltige Rohstoffe. Schriftenreihe Nachhaltige Rohstoffe **34**.

Arnold R. T. et al. (1950). Thermal Decarboxylation of Unsaturated Acids. Journal of the American Chemical Society **72**(10): 4359-4361.

Baerns M. et al. (2006). Technische Chemie., Wiley-VCH, Weinheim.

Barrett D. G. et al. (2010). One-Step Syntheses of Photocurable Polyesters Based on a Renewable Resource. Macromolecules **43**(23): 9660-9667.

Baup (1837). Ueber eine neue Brenzcitronensäure. Archiv der Pharmazie **59**(1): 39-41.

Becker J. et al. (2015). Top Value Platform Chemicals: Bio-based Production of Organic Acids. Current Opinion in Biotechnology **36**: 168-175.

Bierwerth W. (2009). Tabellenbuch Chemietechnik Daten - Formeln - Normen - Vergleichende Betrachtungen, Europa Lehrmittel Verlag.

Bohre A. et al. (2019) Synthesis of Bio-based Methacrylic Acid from Biomass-Derived Itaconic Acid over Barium Hexa-Aluminate Catalyst by Selective Decarboxylation Reaction. Molecular Catalysis **476** 110520: 1-7.

Boyes A. P. et al. (1995). The Cocurrent Downflow Contactor (CDC) as a Fixed Bed and Slurry Reactor for Catalytic Hydrogenation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology **64**(1): 55-65.

Brännström S. et al. (2017). Biobased UV-curable coatings based on itaconic acid. Journal of Coatings Technology and Research., **14** (4) 851–861.

Bucsai A. et al. (1997). Mechanistic Aspects of the Hydrogenation of some Unsaturated Mono and Diacids and their Methyl Esters. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **116**(3): 335-342.

Carlsson M. et al. (1994). Study of the Sequential Conversion of Citric to Itaconic to Methacrylic Acid in Near-Critical and Supercritical water. Industrial & Engineering Chemistry Research **33**(8): 1989-1996.

Carothers, W. H. (1929). Studies on Polymerization and Ring Formation. I. An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers. Journal of the American Chemical Society **51**(8): 2548-2559.

Carothers W. H. and J. A. Arvin (1929). Studies on Polymerization and Ring Formation II. Polyesters. Journal of the American Chemical Society **51**(8): 2560-2570.

Chanda S. and S. Ramakrishnan (2015). Poly(alkylene itaconate)s - an Interesting Class of Polyesters with Periodically Located Exo-Chain Double Bonds Sceptible to Michael Addition. Polymer Chemistry **6**(11): 2108-2114.

Chen C.-W. (2019). Effect of Ethylenediaminetetraacetic Acid on Unsaturated Poly(Butylene Adipate-Co-Butylene Itaconate) Copolyester with Low-Melting Point and Controllable Hardness. Polymers, **11**, 611: 1-24.

Cody G. D. et al. (2001). Geochemical Roots of Autotrophic Carbon Fixation: Hydrothermal Experiments in the System Citric Acid, $H_2O-(\pm FeS)-(\pm NiS)$. Geochimica et Cosmochimica Acta **65**(20): 3557-3576.

Cowie J. M. G. (1979). Physical Properties of Polymers Based on Itaconic Acid. Pure and Applied Chemistry. **51**: 2331-2343.

Crozier T. E. and S. Yamamoto (1974). Solubility of Hydrogen in Water, Sea Water, and Sodium Chloride Solutions. Journal of Chemical & Engineering Data **19**(3): 242-244.

Dai J. Y. et al. (2015)(a). Synthesis of Bio-based Unsaturated Polyester Resins and their Application in Waterborne UV-curable Coatings. Progress in Organic Coatings **78**: 49-54.

Dai J. Y. et al. (2015)(b). Polyesters Derived from Itaconic Acid for the Properties and Bio-based Content Enhancement of Soybean Oil-based Thermosets. Green Chemistry **17**(4): 2383-2392.

Dai J. Y. et al. (2015)(c). High Bio-based Content Waterborne UV-curable Coatings with Excellent Adhesion and Flexibility. Progress in Organic Coatings **87**: 197-203.

Dai Z. et al. (2018). Fully Bio-based Composites of an Itaconic Acid Derived Unsaturated Polyester Reinforced with Cotton Fabrics ACS Sustainable Chem. Eng., **6**, (11): 15056–15063.

Dawes G. J. S. et al. (2015). Deoxygenation of Biobased Molecules by Decarboxylation and Decarbonylation - a Review on the Role of Heterogeneous, Homogeneous and Bio-catalysis. Green Chemistry **17**(6): 3231-3250.

Engel D. C. et al. (1996). Solubility of Hydrogen in Aqueous Solutions of Sodium and Potassium Bicarbonate from 293 to 333 K. Journal of Chemical & Engineering Data **41**(3): 546-550.

Ernest I. (1972). Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Wien.

Farmer T. et al. (2015). Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from Various Bio-Derived Platform Molecules. International Journal of Molecular Sciences **16**(7): 14912-14932.

Farmer T. J. et al. (2016). Post-Polymerisation Modification of Bio-derived Unsaturated Polyester Resins via Michael Additions of 1,3-Dicarbonyls. Polymer Chemistry **7**(8): 1650-1658.

Fineman M. and S. D. Ross (1950). Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization. Journal of Polymer Science **5**(2): 259-262.

Fokin S. (1909). Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen. Angewandte Chemie **22**(30): 1492-1502.

Fonseca A. C. et al. (2015). Synthesis of Unsaturated Polyesters Based on Renewable Monomers: Structure/Properties Relationship and Crosslinking with 2-Hydroxyethyl Methacrylate. Reactive and Functional Polymers **97**: 1-11.

Friebel, S. (2013). FNR: Schlussbericht zum Vorhaben Synthese von Lackharz unter Verwendung von biotechnisch erzeugter Itaconsäure für konventionelle Dispersionslacke und strahlenhärtbare Lacke; Teilvorhaben 1: Grundlagenforschung. Heruntergeladen am 01.08.2016, von <https://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22020408.pdf>.

Fu J. et al. (2011). Activated Carbons for Hydrothermal Decarboxylation of Fatty Acids. ACS Catalysis **1**(3): 227-231.

Immer J. G. et al. (2010). Catalytic Reaction Pathways in Liquid-phase Deoxygenation of C18 Free Fatty Acids. Applied Catalysis A: General **375**: 134-139.

Gao S. H. et al. (2016). Preparation and Properties of a Novel Bio-based and Non-crystalline Engineering Elastomer with High- Low-Temperature and Oil Resistance. Journal of Applied Polymer Science **133**(1): 42855 1-7.

Geilen F. M. A. et al. (2010). Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System. Angewandte Chemie International Edition **49**(32): 5510-5514.

Gelman F. et al. (1999). Sol-gel Entrapped Chiral Rhodium and Ruthenium Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Itaconic Acid. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **146**(1-2): 123-128.

Goerz O. and H. Ritter (2013). Polymers with Shape Memory Effect from Renewable Resources: Crosslinking of Polyesters Based on Isosorbide, Itaconic Acid and Succinic Acid. Polymer International **62**(5): 709-712.

Goerz O. and H. Ritter (2014). N-Alkylated Dinitrones from Isosorbide as Cross-linkers for Unsaturated Bio-based Polyesters. Beilstein Journal of Organic Chemistry **10**: 902-909.

Graessley W. W. (1974). The Entanglement Concept in Polymer Rheology. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

Grau M. (2016). Entwicklung von biobasierten, ungesättigten Polyesterharzen auf Basis von Itaconsäure, Dissertation, TU Braunschweig.

Guo B. C. et al. (2011). Biobased Poly(propylene sebacate) as Shape Memory Polymer with Tunable Switching Temperature for Potential Biomedical Applications. *Biomacromolecules* **12**(4): 1312-1321.

Han J. et al. (2019). Synthesis, Properties of Biodegradable Poly(Butylene Succinate-co-Butylene 2-Methylsuccinate) and Application for Sustainable Release Materials **12**, 1507: 1-18.

H.R. Kricheldorf et al. (2005). Handbook of Polymer Synthesis – Second Edition. Taylor & Francis Inc, New York.

Hagen J. (2006). Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition Wiley-VCH, Weinheim.

Hagen J. (2015). Industrial Catalysis: A Practical Approach., Wiley-VCH, Weinheim.

Hattori H. (2004). Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **47**(2): 67-81.

Hollak S. A. W. et al. (2012). Selective Deoxygenation of Stearic Acid via an Anhydride Pathway. *RSC Advances* **2**(25) 9387-9391.

Holzhauser F. J. et al. (2017). Electrocatalytic Upgrading of Itaconic Acid to Methylsuccinic Acid Using Fermentation Broth as a Substrate Solution. *Green Chemistry*, **19**: 2390-2397.

Huang Q. et al. (2015). Preparing Acid-Resistant Ru-Based Catalysts by Carbothermal Reduction for Hydrogenation of Itaconic Acid. *RSC Advances* **5**(118): 97256-97263.

Jaacks V. (1972). A Novel Method of Determination of Reactivity Ratios in Binary and Ternary Copolymerizations. *Makromolekulare Chemie* **161**(1): 161-172.

Jiang Y. et al. (2014). Fully Biobased Unsaturated Aliphatic Polyesters from Renewable Resources: Enzymatic Synthesis, Characterization, and Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics* **215**(22): 2185-2197.

Jiang Y. et al. (2015). Environmentally Benign Synthesis of Saturated and Unsaturated Aliphatic Polyesters Via Enzymatic Polymerization of Biobased Monomers Derived from Renewable Resources. *Polymer Chemistry* **6**(30): 5451-5463.

Jolivet J.-P. (2000). Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State, John Wiley & Sons Inc.

Kelen T. and F. Tüdös (1975). Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **9**(1): 1-27.

Krämer H. (2012). Polyester Resins, Unsaturated, Ullmanns Encyclopedia of industrial chemistry Wiley-VCH, Weinheim.

Lansing J. C. et al. (2017). Biobased Methacrylic Acid via Selective Catalytic Decarboxylation of Itaconic Acid. ACS Sustainable Chemistry & Engineering **5**(4): 3132-3140.

Laurenzano G. (2016). Entwicklung ungesättigter Polyesterharze aus nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation, TU Braunschweig.

Le Notre J. et al. (2014). Synthesis of Bio-Based Methacrylic Acid by Decarboxylation of Itaconic Acid and Citric Acid Catalyzed by Solid Transition-Metal Catalysts. ChemSusChem **7**(9): 2712-2720.

Lechner M. D. et al. (2010). Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

Li J. and T. B. Brill (2001). Spectroscopy of Hydrothermal Solutions 18: pH-Dependent Kinetics of Itaconic Acid Reactions in Real Time. The Journal of Physical Chemistry A **105**(48): 10839-10845.

Li P. et al. (2017). Itaconic Acid as a Green Alternative to Acrylic Acid for Producing a Soybean Oil-Based Thermoset: Synthesis and Properties. ACS Sustainable Chemistry & Engineering **5**(1): 1228-1236.

Li S. et al. (2015). Aqueous-phase Hydrogenation of Biomass-Derived Itaconic Acid to Methyl-Gamma-Butyrolactone over Pd/C Catalysts: Effect of Pretreatments of Active Carbon. Catalysis Communications **61**: 92-96.

Linstead R. P. and J. T. W. Mann (1931). XCIX.-Investigations of the Olefinic Acids. Part IV. The Two Types of Tautomerism of Itaconic Acids and the Connexion Between Configurational and Tautomeric Changes in Alkali. Journal of the Chemical Society (Resumed)(0): 726-740.

Liu H.-W. et al. (2002). Catalytic Behavior of Silica-Supported Methylcellulose–Oxalic Acid–Pt Complex in Asymmetric Hydrogenation of 2-Butanone and Itaconic Acid. Polymers for Advanced Technologies **13**(3-4): 210-215.

Liu J. et al. (2009). Effect of Crosslink Density on Fracture Behavior of Model Epoxies Containing Block Copolymer Nanoparticles. Polymer **50**(19): 4683-4689.

Liu Q. D. and X. M. Zhou (2015). Syntheses and Physical Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene itaconate) Copolymers. Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry **52**(9): 745-751.

Liu X. et al. (2016). A Sustainable Process for the Production of 2-Methyl-1,4-Butanediol by Hydrogenation of Biomass-Derived Itaconic Acid. Catalysis Today **274**: 88-93.

Lu X.-X. et al. (1996). Study of Mass Transfer Characteristics of a Cocurrent Downflow Bubble Column Reactor using Hydrogenation of Itaconic Acid. Chemical Engineering Science **51**(11): 2715-2720.

Lv A. et al. (2014). Synthesis, Functionalization, and Controlled Degradation of High Molecular Weight Polyester from Itaconic Acid via ADMET Polymerization. *Macromolecules* **47**(22): 7707-7716.

M. Matthias. (2008). Energiediagramm der freien Enthalpie während einer biochemischen Reaktion mit und ohne Enzym. Heruntergeladen am 16.07.2016, von <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Energiediagramm-Enzymreaktion.svg>.

Mäki-Arvela P. et al. (2007). Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives. *Energy & Fuels* **21**(1): 30-41.

Matsubara S. et al. (2004). Palladium-Catalyzed Decarboxylation and Decarbonylation under Hydrothermal Conditions: Decarboxylative Deuteration. *Organic Letters* **6**(12): 2071-2073.

Mattern R. (2010). Heterogene Katalyse, Prozessschritte. Heruntergeladen am 16.07.2016, von https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heterogene_Katalyse_2.svg.

Mayo F. R. and F. M. Lewis (1944). Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Journal of the American Chemical Society* **66**(9): 1594-1601.

Mezger T. (2007). Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern - 2nd edition, Vincentz Network.

Miksa D. et al. (2002). Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 22. The Effects of Cations on the Decarboxylation Kinetics of Trifluoroacetate, Cyanoacetate, Propiolate, and Malonate Ions. *The Journal of Physical Chemistry A* **106**(46): 11107-11114.

Mul G. and J. A. Moulijn (2005). Preparation of Supported Metal Catalysts. *Catalytic Science Series Supported Metals in Catalysis*: 1-40.

Ordelt V. Z. (1963). Über die Reaktion von Glykolen mit der olefinischen Doppelbindung bei der Darstellung von ungesättigten Polyestern durch Schmelzkondensation. *Die Makromolekulare Chemie* **63**(1): 153-161.

P. Penczek, P. C. J. Pielichowski (2005). Crosslinking in Materials Science, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

Perego C. and P. Villa (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today* **34**(3): 281-305.

Pirmoradi M. and J. R. Kastner (2017). Synthesis of Methacrylic Acid by Catalytic Decarboxylation and Dehydration of Carboxylic Acids Using a Solid Base and Subcritical Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5**(2): 1517-1527.

Prabakaran R. et al. (2020). Biobased Unsaturated Polyesters Containing Castor Oil-Derived Ricinoleic Acid and Itaconic Acid: Synthesis, In Vitro Antibacterial, and Cytocompatibility Studies. *ACS Applied Bio Materials.*, **3**: 5708-5721.

Primo A. et al. (2011). Synergy Between the Metal Nanoparticles and the Support for the Hydrogenation of Functionalized Carboxylic Acids to Diols on Ru/TiO₂." Chemical Communications **47**(12): 3613-3615.

Prüße U. (2004). Vorlesung Het. Catalysis - Preparation of Catalysts - Preparation Methods for Supported Metal Catalysts - Metal Oxides as Supports, TU Braunschweig.

Rana S. and R. Figueiro (2016). Fibrous and Textile Materials for Composite Applications, Springer Singapore.

Reschetilowski W. (2015). Einführung in die Heterogene Katalyse, Springer Spektrum.

Roh H.-S. et al. (2011). The Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ni/MgO–Al₂O₃ Catalysts for Decarboxylation of Oleic Acid. Catalysis Today **164**(1): 457-460.

Rüdiger C. (2000). Synthesen und Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Itaconsäurederivaten. Dissertation, Wuppertal.

Rychtera M. and D. A. J. Wase (1981). The Growth of Aspergillus Terreus and the Production of Itaconic Acid in Batch and Continuous Cultures. The Influence of pH. Journal of Chemical Technology and Biotechnology **31**(1): 509-521.

S. Garnier, J. H. D. Mijolovic, Z. J. Szarka (2012). Verwendung von Methylbernsteinsäure in Pulverlacken. DE 102011080722 A1.

Sakai M. (1976). Studies of Isomerization of Unsaturated Carboxylic-Acids .2. Thermal Rearrangement of Citraconic Acid to Itaconic Acid in Aqueous-Solutions. Bulletin of the Chemical Society of Japan **49**(1): 219-223.

Sakuma T. et al. (2008). Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Composites of Itaconate-Containing Poly(butylene succinate) and Methacrylate-Substituted Polysilsesquioxane. Journal of Applied Polymer Science **107**(4): 2159-2164.

Sauer M. et al. (2008). Microbial Production of Organic Acids: Expanding the Markets. Trends in Biotechnology **26**(2): 100-108.

Serrano-Ruiz J. C. et al. (2010). Catalytic Upgrading of Levulinic Acid to 5-Nonanone. Green Chemistry **12**(4): 574-577.

Shivarkar A. B. et al. (2015). Study of Performance Properties of Itaconic Acid Based Acrylic-Modified Polyester for Industrial Baking Finishes. Progress in Organic Coatings **89**: 75-81.

Simakova I. et al. (2010). Decarboxylation of Fatty Acids over Pd Supported on Mesoporous Carbon." Catalysis Today **150**(1–2): 28-31.

Singh M. et al. (1991). Controlled Release of LHRH-DT from Bioerodible Hydrogel Microspheres. International Journal of Pharmaceutics **76**(3): R5-R8.

Sperling L. H. (2006). Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc.

Sperling L. H. (2005). Glass-Rubber Transition Behavior. Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc.: 349-425.

Stickler M. and G. Meyerhoff (1980). Die thermische Polymerisation von Methylmethacrylat, 2. Bildung des ungesättigten Dimeren. Die Makromolekulare Chemie **181**(1): 131-147.

Takasu A. et al. (2005). Room-Temperature Polycondensation of Dicarboxylic Acids and Diols Catalyzed by Water-Stable Lewis Acids. Polymer Journal **37**(12): 946-953.

Tang T. et al. (2013). Isomerization-Free Polycondensations of Cyclic Anhydrides with Diols and Preparation of Polyester Gels Containing Cis or Trans Carbon Double Bonds via Photo-Cross-Linking and Isomerization in the Gels. Macromolecules **46**(14): 5464-5472.

Tang T. and A. Takasu (2015). Facile Synthesis of Unsaturated Polyester-Based Double-Network Gels via Chemoselective Cross-Linking Using Michael Addition and Subsequent UV-Initiated Radical Polymerization. RSC Advances **5**(2): 819-829.

Teramoto N. et al. (2005). Crosslinking and Biodegradation of Poly(butylene succinate) Prepolymers Containing Itaconic or Maleic Acid Units in the Main Chain. Journal of Applied Polymer Science **95**(6): 1473-1480.

Thakur N. et al. (2019). Co(II)-Catalyzed Decarboxylation of Itaconic Acid Engendering Methacrylic Acid and Co(II)-MOFs for Structure Regulated Fluorescent Detection of Cations Journal of Solid State Chemistry. **280** 120987: 1-25.

Tieke B. (2014). Makromolekulare Chemie: Eine Einführung, Wiley VCH, Weinheim.

Trotta J. T. et al. (2019) Renewable Thermosets and Thermoplastics from Itaconic Acid. ACS Sustainable Chem. Eng. **7**, (2): 2691–2701.

Vennestrøm P. N. R. et al. (2011). Nach der Petrochemie: eine chemische Industrie auf der Basis erneuerbarer Ressourcen. Angewandte Chemie **123**(45): 10686-10694.

Verduyck J. and D. E. De Vos (2017). Highly Selective One-Step Dehydration, Decarboxylation and Hydrogenation of Citric Acid to Methylsuccinic Acid. Chemical Science **8**: 2616-2620.

Volovych I. et al. (2013). Enantioselective Hydrogenation of Itaconic Acid and its Derivates with Sol-Gel Immobilized Rh/BPPM Catalysts. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical **366**: 359-367.

Wei T. et al. (2012). Tough Bio-Based Elastomer Nanocomposites with High Performance for Engineering Applications. Advanced Engineering Materials **14**(1-2): 112-118.

Werpy T. and Petersen G. (2004). Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Technical Report, United States.

Willke T. and K. D. Vorlop (2001). Biotechnological Production of Itaconic Acid. Applied Microbiology and Biotechnology **56**(3-4): 289-295.

Winkler M. et al. (2015). Renewable Polymers from Itaconic Acid by Polycondensation and Ring-Opening-Metathesis Polymerization. Macromolecules **48**(5): 1398-1403.

Winterbottom J. M. et al. (1999). Catalytic Hydrogenation in a Packed Bed Bubble Column Reactor. Catalysis Today **48**(1-4): 221-228.

Wu J. et al. (2016). Catalytic Decarboxylation of Fatty Acids to Aviation Fuels over Nickel Supported on Activated Carbon. Scientific Reports **6**: 27820 1-8.

Yamasaki L. C. et al. (2013). Polymerization Development of "Low-Shrink" Resin Composites: Reaction Kinetics, Polymerization Stress and Quality of Network. Dental Materials **29**(9): 169-179.

Zilg C. et al. (1999). Morphology and Toughness/Stiffness Balance of Nanocomposites Based upon Anhydride-Cured Epoxy Resins and Layered Silicates. Macromolecular Chemistry and Physics **200**(3): 661-670.

Abkürzungsverzeichnis

AA *Essigsäure*
 AESO *acryliertem epoxidiertem Sojaöl*
 CCA *Citraconsäure*
 DBI *Dibutylitaconat*
 DEAP *Diethoxyacetophenon*
 DEI *Diethylitaconat*
 DiPI *Diisopropylitaconat*
 DMA..... *dynamisch-mechanische Analyse*
 DSC *Differential Scanning Calorimetry*
 EG *Ethylenglycol*
 et al..... *und andere*
 Flammenionisations-Detektor..... *FID*
 GPC *Gelpermeationschromatographie*
 HEMA..... *2-Hydroxyethylmethacrylat*
 IESO . *monomethylierte-itaconierte-epoxidierte Sojaöl*

IW..... *Trockenimprägnierung*
 KPG..... *Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät*
 MAA *Methacrylsäure*
 MCA *Mesaconsäure*
 MEHQ..... *Methylhydrochinon*
 MEKP..... *Methylethylketonperoxid*
 MMA *Methylmethacrylat*
 n.b. *nicht bestimmt*
 NIMP *Nassimprägnierung*
 PEG..... *Polyethylenglycol*
 TMA..... *Thermomechanische Analyse*
 TMS..... *Tetramethylsilan*
 UP-Harz *ungesättigtes Polyesterharz*
 wt.-%..... *Gewichtsprozent, Gewichtsprozent*

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einsatz von Biomasse in bestehenden Wertschöpfungsketten (P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen et al. 2011)	4
Abbildung 2: Strukturformel und Eigenschaften von Itaconsäure (T. Willke and K. D. Vorlop 2001)	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Isomerisierung von Itaconsäure zu Mesacon- und Citraconsäure	5
Abbildung 4: Berechnete Anteile der Dissoziationsstufen von Itaconsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert erstellt nach (Mojmir Rychtera and D. A. John Wase 1981)	6
Abbildung 5: Energiediagramm bei Reaktion mit und ohne Katalysator. (Matthias M. 2008)	7
Abbildung 6: Konzentrationsverlauf der Komponente <i>i</i> im Dreiphasensystem	8
Abbildung 7: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte am Katalysatorkorn (Roland Mattern 2010)	9
Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungsmethoden zur Katalysatorherstellung	10
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Oberflächenladungen in Abhängigkeit der pH-Veränderung (Ulf Prüße 2004)	11
Abbildung 10: Hydrierung von Itaconsäure zu Methylbernsteinsäure	12
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Decarboxylierung von Itaconsäure zu Methacrylsäure	13
Abbildung 12: Reaktionsschema von Itaconsäure bei hydrothermalen Bedingungen (Magnus Carlsson, Christine Habenicht et al. 1994)	14
Abbildung 13: Polykondensation vom Typ 1 zu einem Polyamid	17
Abbildung 14: Polyaddition vom Typ 2 zu einem Polyester	17
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Verlaufs von Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen (O. Nuyken H.R. Kricheldorf, G. Swift 2005)	18
Abbildung 16: Polykondensation von Terephtalsäure und Ethylenglycol unter Abspaltung von Wasser	19
Abbildung 17: Allgemeiner Ablauf der säurekatalysierten Veresterung (Ivan Ernest 1972)	19
Abbildung 18: Thermischer Zerfall von Benzoylperoxid	20
Abbildung 19: Intermolekulare Veretherung von 1,3-Propandiol	23
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells	25
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Katalysatorherstellung	37
Abbildung 22: Darstellung der zur Hydrierung verwendeten Druckreaktoren	38
Abbildung 23: Reaktoren für die Decarboxylierung von Itaconsäure: links: Absatzweise betriebener Rührkesselreaktor; Mitte: Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor; rechts: Kontinuierlich betriebener Festbettreaktor	40

Abbildung 24: Reaktionsverlauf im Glasreaktor 1 g 5 % Pd-Pt/ Al_2O_3 -Katalysator(NIMP), 1 bar H_2 , 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen	45
Abbildung 25: 5 % Pd/Pt- SiO_2 -Katalysator vor der Reduzierung (IW-Methode).....	48
Abbildung 26: 5 % Pd/Pt- SiO_2 -Katalysator nach der Reduzierung (IW-Methode)	48
Abbildung 27: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die maximale spezifische Aktivität (5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 1 g Katalysator, 5 bar H_2 , 40 °C, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)	54
Abbildung 28: Reaktionsgleichung der angewendeten Mengen Itaconsäure und Wasserstoff bei 40 °C und 5 bar Wasserstoffdruck	55
Abbildung 29: Einfluss der Katalysatormenge auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H_2 , 40 °C, 1600 U/Min, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)	56
Abbildung 30: Max. spez. Aktivität in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck (5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,5 g Katalysator, 40 °C, 1600 U/Min, 100 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen).....	57
Abbildung 31: Auftragung der max. spez. Aktivität in Abhängigkeit von der IA-Konzentration (5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,5 g Katalysator, 5 bar H_2 , 40 °C, 1600 U/Min, 1 L Reaktionsvolumen).....	58
Abbildung 32: Wasserstofflöslichkeit in 1 L Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken (W. Bierwerth 2009).....	59
Abbildung 33: logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen 1/Temperatur (5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 0,25 g Katalysator, 5 bar H_2 , 1600 U/Min)	60
Abbildung 34: Schematische logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen 1/Temperatur und die möglichen Arten der Reaktionshemmung.....	61
Abbildung 35: max. spezifische Aktivität einer kommerziell erhältlichen Itaconsäure und Itaconsäure aus einer Fermentationsbrühe, (1 g 5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H_2 -Druck, 40 °C, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)	62
Abbildung 36: Itaconsäurekristalle aus Fermentationsbrühe	63
Abbildung 37: Unaufgereinigte ausgefällte Kristalle aus Fermentationsbrühe	63
Abbildung 38: Aufgereinigte Itaconsäurekristalle aus Fermentationsbrühr.....	63
Abbildung 39: Darstellung der max. spezifischen Aktivität gegenüber den eingesetzten Reinheitsgrad der Itaconsäure (1 g 5 % Pd-Pt/ SiO_2 (Sipernat 22) Katalysator hergestellt nach IW-Methode, 5 bar H_2 -Druck, 40°C, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen)	63
Abbildung 40: Mechanismus der Decarboxylierung von Itaconsäure	64

Abbildung 41: Konzentrations-Zeitverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung (pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor, Reaktionsvolumen 200 mL)	67
Abbildung 42: Aufheizzeiten der Rührkesselreaktoren.....	68
Abbildung 43: Konzentrations-Zeitverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor mit Wasserdampferzeuger, Reaktionsvolumen 600 mL	69
Abbildung 44: Verweilzeitverhalten im Rohrreaktor, Reaktorvolumen 16 mL, Fluss 3 mL/min.....	69
Abbildung 45: Normalisierte Funktion des Verweilzeitverhaltens im Rohrreaktor, Reaktorvolumen 16 mL, Fluss 3 mL/min.....	69
Abbildung 46: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4, 375 °C, Rohrreaktor mit dargestellter mittlerer Verweilzeit, Fluss 6-10 mL/min	71
Abbildung 47: Darstellung der erreichten Selektivitäten zu Methacrylsäure während der Decarboxylierung von 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH), 200 mL Reaktionsvolumen Rührkesselreaktor;	72
Abbildung 48: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Erhitzung von 5 % Methacrylsäurelösung, pH 4, 250 °C, Rührkesselreaktor, Reaktionsvolumen 200 mL	73
Abbildung 49: Bildung von Propen durch Decarboxylierung von Methacrylsäure	74
Abbildung 50: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von IA mit 1 g La ₂ O ₃ ; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor	76
Abbildung 51: Konzentrationsverlauf der Reaktanden während der Decarboxylierung von IA mit 0,5 g Pd-Pt/Al ₂ O ₃ ; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor	77
Abbildung 52: Auftragung des $\ln c(\text{IA})$ gegen die Verweilzeit im Rohrreaktor zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH).....	80
Abbildung 53: doppeltlogarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen die Anfangskonzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung (Rührkesselreaktor, pH 4, 250 °C, $t_0 = 40$ min, 200 mL Reaktionsvolumen	81
Abbildung 54: Darstellung des Speichermoduls und Verlustmoduls im Amplitudensweep von 50IAPD DBI bei 23 °C, Messfrequenz 10 Hz	84
Abbildung 55: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,3 %.....	85
Abbildung 56: Möglichkeiten der Quervernetzung in den hergestellten Copolymeren.....	87
Abbildung 57: Sinkende Quervernetzungsichte mit Abnahme der reaktiven Zentren.....	88
Abbildung 58: Uneinheitliche Verteilung der Reaktivverdünner im Copolymer	88

Abbildung 59: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DIPI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %	89
Abbildung 60: Einfluss der Temperatur auf den statischen Elastizitätsmodul von linear vernetzten Polymeren	90
Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD.....	94
Abbildung 62: Vergrößerung der Signale der Protonen der Doppelbindung.....	94
Abbildung 63: Nummerierung der Protonen in 100IAPD.....	94
Abbildung 64: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD zu Beginn der Kondensationsreaktion (0 Minuten Reaktionszeit).....	119
Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (60 Minuten Reaktionszeit).....	120
Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (120 Minuten Reaktionszeit).....	121
Abbildung 67: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (180 Minuten Reaktionszeit).....	122
Abbildung 68: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz.....	122
Abbildung 69: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 100IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz.....	123
Abbildung 70: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 100IAPD 40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz	123
Abbildung 71: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz.....	124
Abbildung 72: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz.....	124
Abbildung 73: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz.....	125
Abbildung 74: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz.....	125
Abbildung 75: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz.....	126
Abbildung 76: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz.....	126
Abbildung 77: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz.....	127

Abbildung 78: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD 40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz	127
Abbildung 79: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz	128
Abbildung 80: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,5 %, Frequenz 10 Hz.....	128
Abbildung 81: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,15 %, Frequenz 10 Hz.....	129
Abbildung 82: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,25 % Frequenz 10 Hz	129
Abbildung 83: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,1 % Frequenz 10 Hz	130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht von Veröffentlichungen zu UP-Harzen aus Itaconsäure	28
Tabelle 2: Übersicht der hergestellten und verwendeten Katalysatoren	37
Tabelle 3:HPLC-Systemkomponenten	42
Tabelle 4: Zwischenergebnisse zur Hydrierung mit 1 % und 5 % Metallkatalysatoren; 1 g Katalysator (NIMP), 1 bar H ₂ , 40°C, 0,5 L Reaktionsvolumen.....	44
Tabelle 5: Materialeigenschaften der zur Hydrierung verwendeten Trägermaterialien (nach Datenblatt des Herstellers)	47
Tabelle 6: Ergebnisse der Hydrierung mit Katalysatoren hergestellt nach der Standard-NIMP-Methode, 2 bar H ₂ -Druck, 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen	48
Tabelle 7: Ergebnisse der veränderten NIMP-Methode, 2 bar H ₂ , 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen	49
Tabelle 8:Ergebnisse der Hydrierung mit mittels Standard-IW-Methode hergestellten Katalysatoren, 2 bar H ₂ , 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen.....	49
Tabelle 9: Ergebnisse der Katalysatoren hergestellt nach IW-Methode mit Aminsäuren (IW-Methode mit Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ und Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ , 2 bar H ₂ , 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen).....	50
Tabelle 10: Elementgehalte der Reaktionslösungen aus ICP-OES Messungen	51
Tabelle 11: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit der Katalysatoren (5 % Pd-Pt/SiO ₂ (Sipernat 22) hergestellt nach IW Methode mit PdCl ₂ und PtCl ₄ , 2 bar H ₂ , 40 °C, 1000 U/Min, 50 g/L IA, 1 L Reaktionsvolumen.....	52
Tabelle 12: Stoffmengenverhältnis von gelösten Wasserstoff in Wasser und 0,7686 molarer Itaconsäurelösung	59

Tabelle 13: Selektivität zu Methacrylsäure bei der Decarboxylierung von Itaconsäure bei verschiedenen pH-Werten; (200 °C, 5 % Itaconsäurelösung; Rührkesselreaktor, 100 mL Reaktionsvolumen).....	65
Tabelle 14: Max. Selektivität bei der Decarboxylierung von Itaconsäure bei verschiedenen pH-Werten bei erhöhter Temperatur (5 % Itaconsäurelösung; Rührkesselreaktor, 200 mL Reaktionsvolumen, bzw. Rohrreaktor).....	66
Tabelle 15: Erreichte Ausbeute an MAA in Abhängigkeit von der verwendeten Lauge (Rührkesselreaktor, 250 °C, 5 % IA-Lösung, pH 4, 200 mL Reaktionsvolumen)	73
Tabelle 16: Vergleich der Ausbeuten zwischen katalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor.....	75
Tabelle 17: Vergleich der Ausbeuten zwischen katalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, vollständige Füllung, Festbettreaktor	76
Tabelle 18: Vergleich der Ausbeuten zwischen Übergangsmetallkatalysierter und nicht katalysierter Decarboxylierung von IA; 250 °C, pH 4, 5 % Itaconsäurelösung, 200 mL Reaktionsvolumen, Rührkesselreaktor	78
Tabelle 19: Aussehen und Ausbeuten der Decarboxylierung, 5 % Lösung der jeweiligen Kristalle, Reaktionsbedingungen: 350 °C, pH 4, Reaktorvolumen 16 mL, Verweilzeit 5 min	78
Tabelle 20: Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten k für die Decarboxylierung einer 5 % Itaconsäurelösung, pH 4 (NaOH)	80
Tabelle 21: Ermittelte Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration (pH 4, 250 °C, $t_0 = 40$ min, 200 mL Reaktionsvolumen	81
Tabelle 22: Anteile der Säuren in den hergestellten UP-Harzen mit 1,3-Propandiol	82
Tabelle 23: Molmassen der hergestellten UP-Harze.....	83
Tabelle 24: Glasübergangstemperaturen der gehärteten Polyesterharze in °C	86
Tabelle 25: Plateauwerte der Speichermodule der hergestellten Polymere	90
Tabelle 26: Werte für die Dichte der hergestellten Polymere	91
Tabelle 27: Vernetzungsdichten der hergestellten Polymere berechnet nach Gleichung (35)	91
Tabelle 28: Umsatzbestimmung der Reaktanden bei der Kreuzpolymerisation von IAPD 16,5 MMA.	92
Tabelle 29: Umsatzbestimmung der Reaktanden bei der Kreuzpolymerisation von IAPD 40 MMA	93
Tabelle 30: Integral der ausgewählten Protonen während der Kondensationsreaktion.....	94
Tabelle 31: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Dibutylitaconat	96
Tabelle 32: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Diethylitaconat	96
Tabelle 33: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner Diisopropylitaconat	96
Tabelle 34: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner 40 wt.-% Methylmethacrylat.....	96

Tabelle 35: Mechanische Eigenschaften des Harzes mit Reaktivverdünner 16,5 wt.-% Methylmethacrylat.....	97
Tabelle 36: Eigenschaften von konventionellen UP-Harzen und Topcoats.....	98

Anhang

Exp. 1H
Jurkschat: 2
protonepp.1bk D2O (D1u) nmr 14

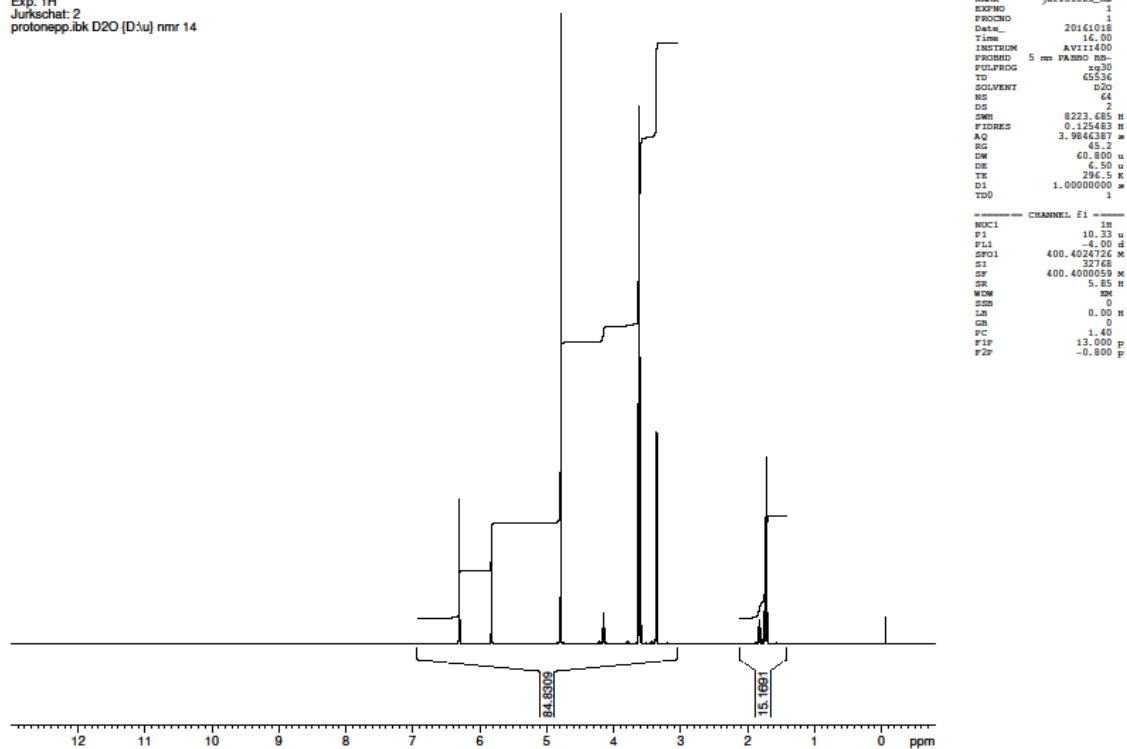
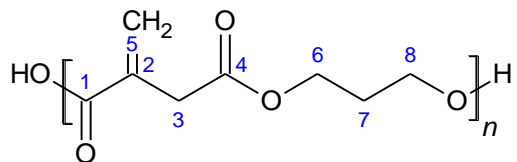


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD zu Beginn der Kondensationsreaktion (0 Minuten Reaktionszeit)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1,70-1,73 (m, 2 H, C^7H_2), 3,35 (s, 2 H, C^3H_2), 4,78 (m, 4 H, C^6H_2 und C^8H_2), 5,82 (s, 1 H, C^5H_a), 6,30 (s, 1 H, C^5H_b).

Exp. 1H
 Jurkschat: 4
 protonepp.tbk CDCl₃ (D₂O) nmr 16

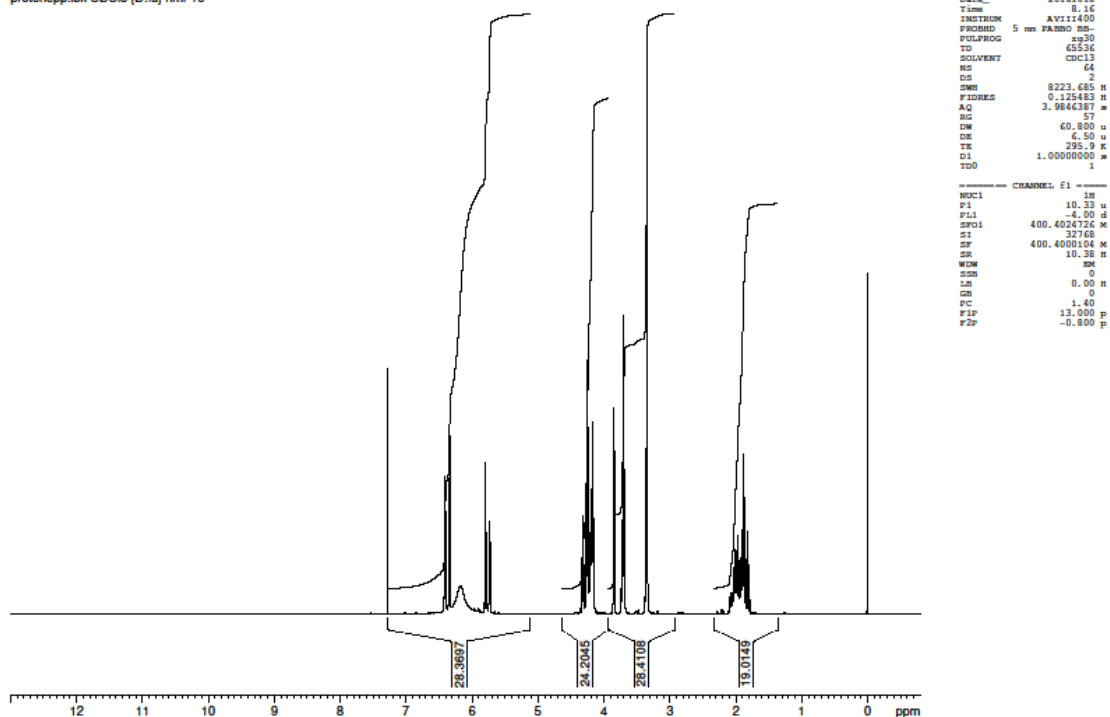
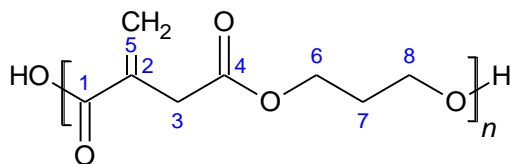


Abbildung 67: ¹H-NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (60 Minuten Reaktionszeit)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1,80-2,04 (m, 2 H, C⁷H₂), 3,34 (s, 2 H, C³H₂), 3,84 (m, Nachweis für Ordelt Reaktion), 4,14-4,24 (m, 4 H, C⁶H₂ und C⁸H₂), 5,79 (s, 1 H, C⁵H_a), 6,40 (s, 1 H, C⁵H_b).

Exp. 1H
Jurkschat: 6
protonepp.tbk CDCl3 (D1u) nmr 18

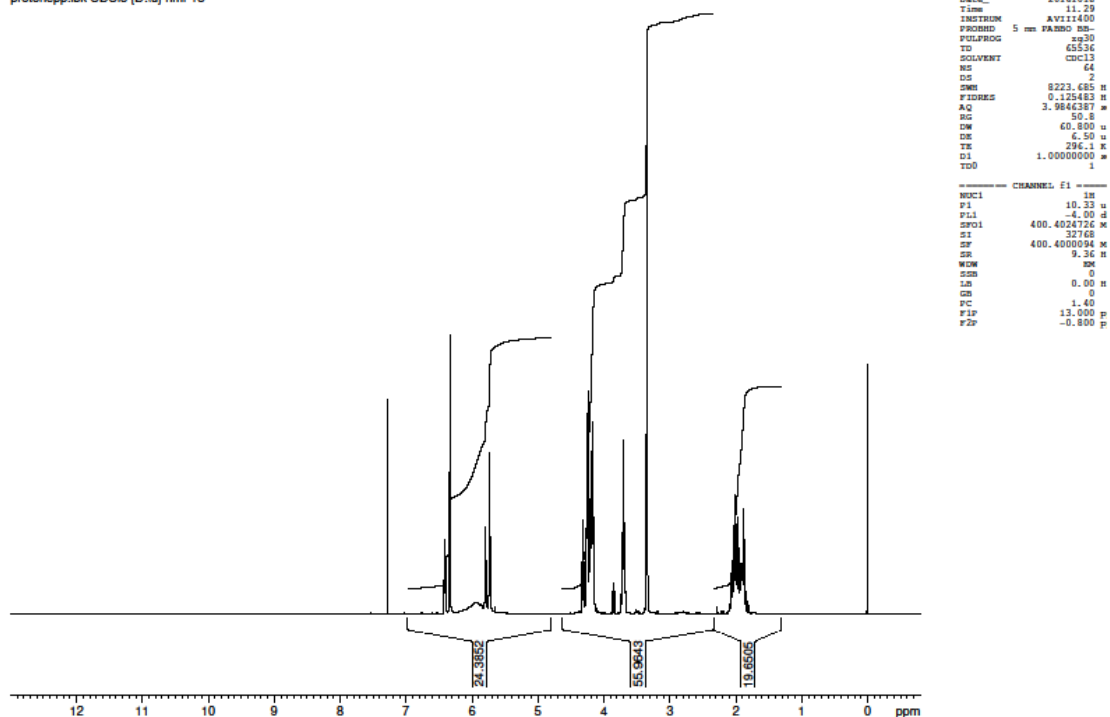
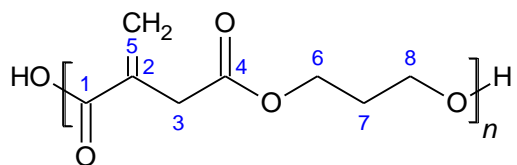
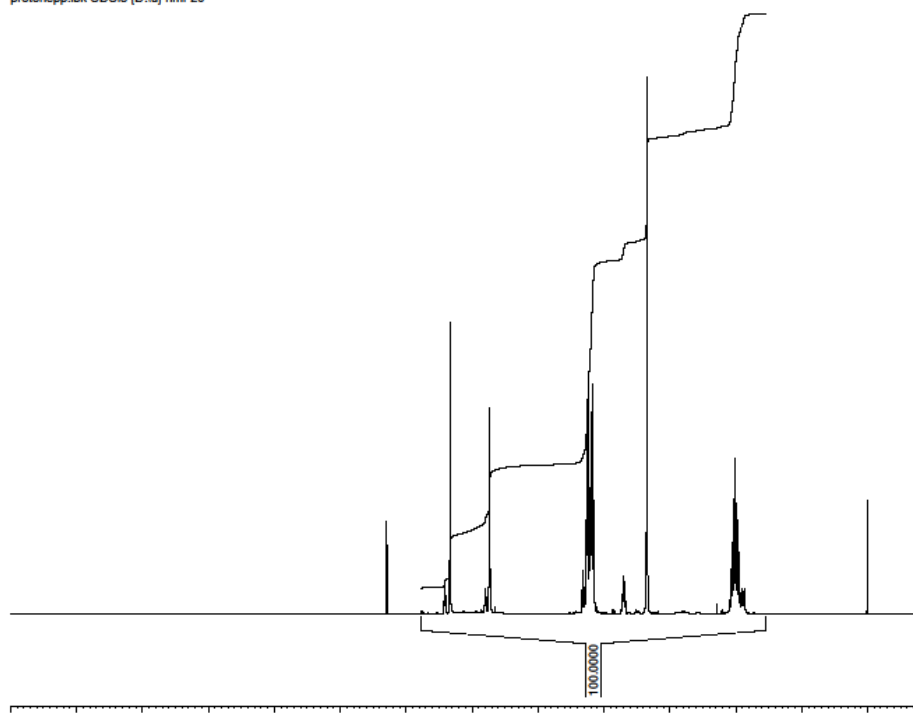


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (120 Minuten Reaktionszeit)



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 1,84-2,07 (m, 2 H, C^7H_2), 3,34 (s, 2 H, C^3H_2), 3,69 (m, Nachweis für Ordelt Reaktion), 4,23 (m, 4 H, C^6H_2 und C^8H_2), 5,73 (s, 1 H, C^5H_a), 6,33 (s, 1 H, C^5H_b).

Exp. 1H
Jurkschat: 8
protonepp.tbk CDCl₃ (D₁u) nmr 20



```

NAME      jmr131331_m
EXPNO     1
PROCNO    1
Date_     20161018
Time      14.56
INSTRUM   AVI1400
PROBHD    5 mm PABBO BB-
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   CDCl3
NS         64
DS         2
SWH        8223.685 H
FIDRES     0.125483 H
AQ         3.9846287 s
RG         65.2
DM         60.800 u
DE         6.50 u
TE         296.4 K
D1         1.00000000 s
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         10.33 u
PL1        -4.00 dB
SFO1       400.4024726 M
SI         32768
SF         400.4000057 M
SR         5.67 H
WDW        RM
SSB        0
LB         0.00 H
GB         0
PC         1.40
FIR        13.000 p
F2P        -0.800 p

```

Abbildung 69: ¹H-NMR-Spektrum von IAPD während der Kondensationsreaktion (180 Minuten Reaktionszeit)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 1,80-2,03 (m, 2 H, C⁷H₂), 3,34 (s, 2 H, C³H₂), 3,84 (m, Nachweis für Ordelt Reaktion), 4,24 (m, 4 H, C⁶H₂ und C⁸H₂), 5,79 (s, 1 H, C⁵H_a), 6,33 (s, 1 H, C⁵H_b).

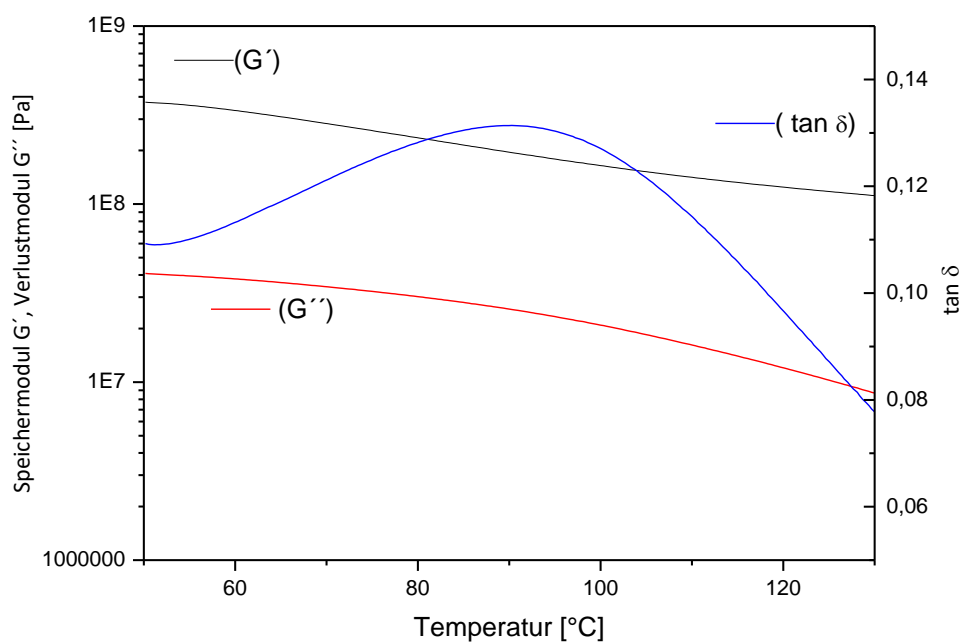


Abbildung 70: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz

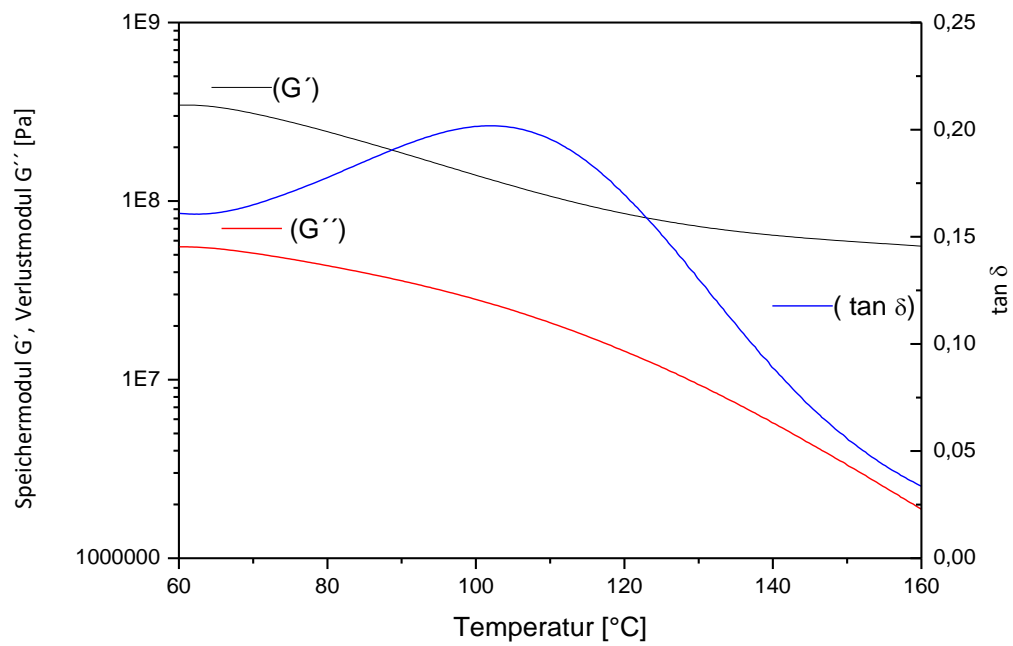


Abbildung 71: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 100IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz

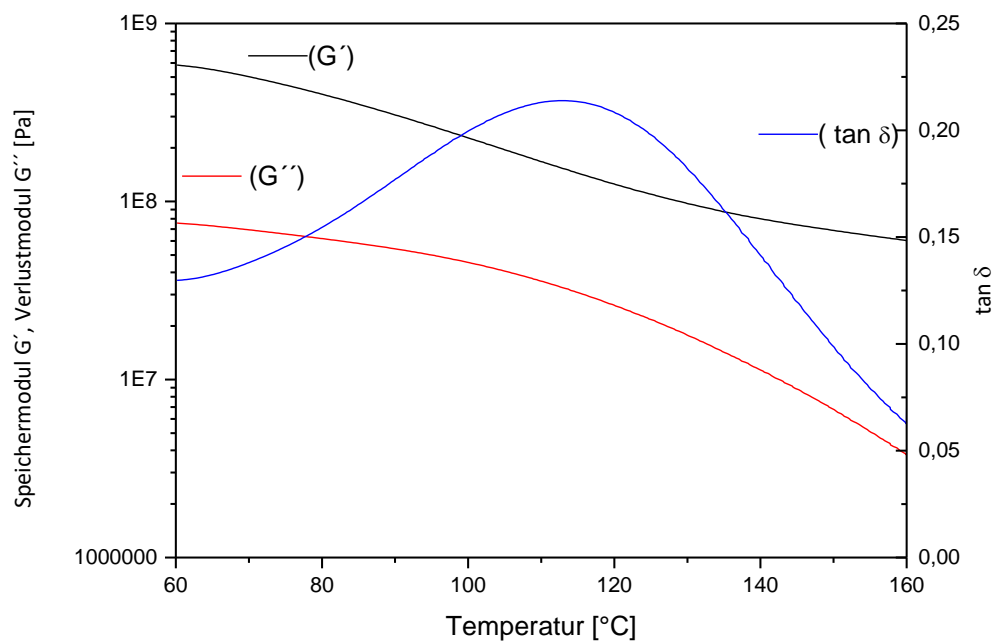


Abbildung 72: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 100IAPD 40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz

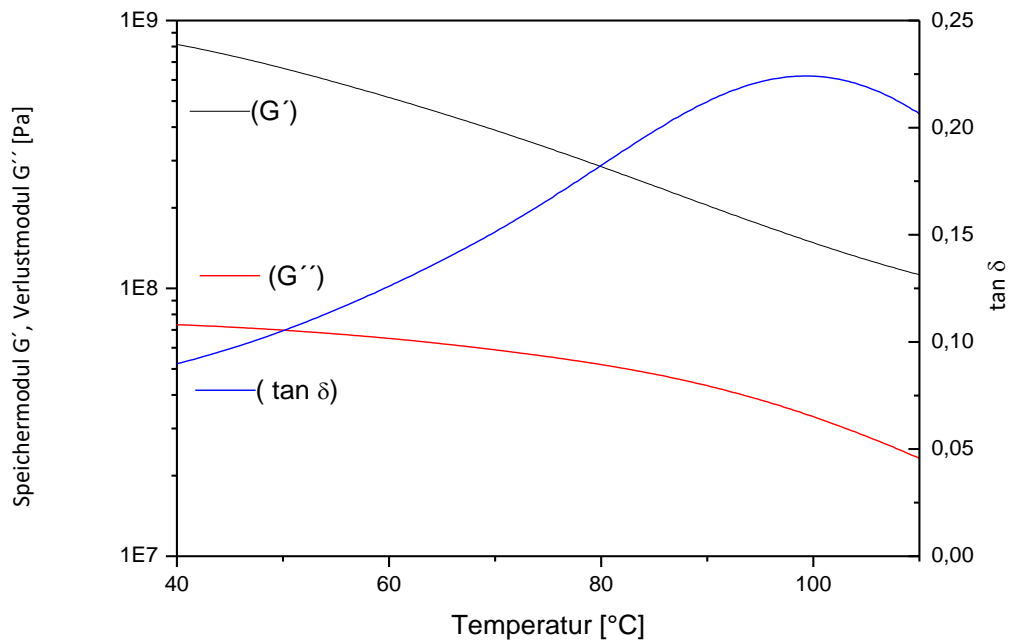


Abbildung 73: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz

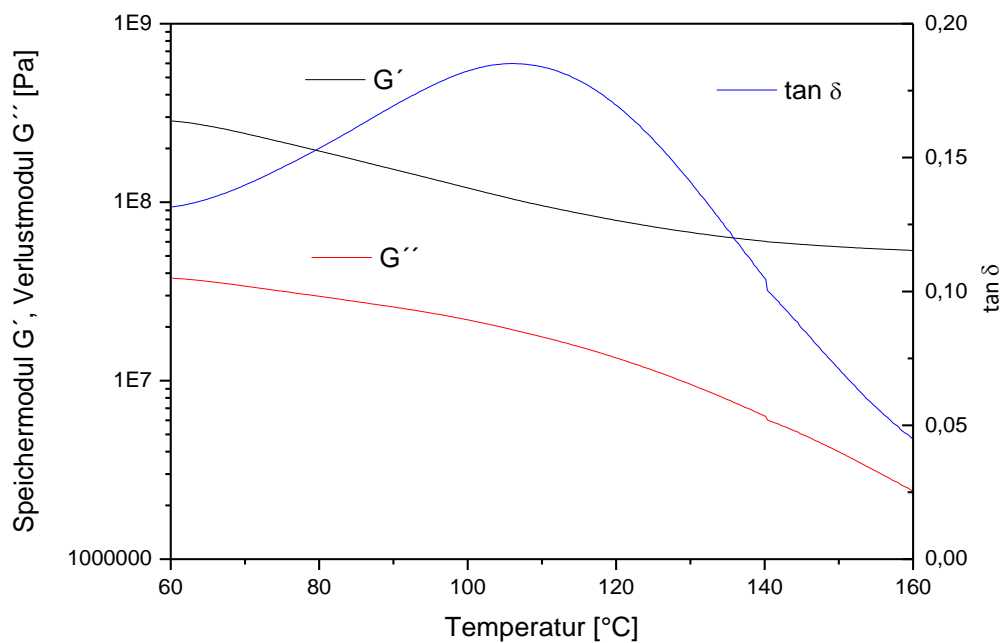


Abbildung 74: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz

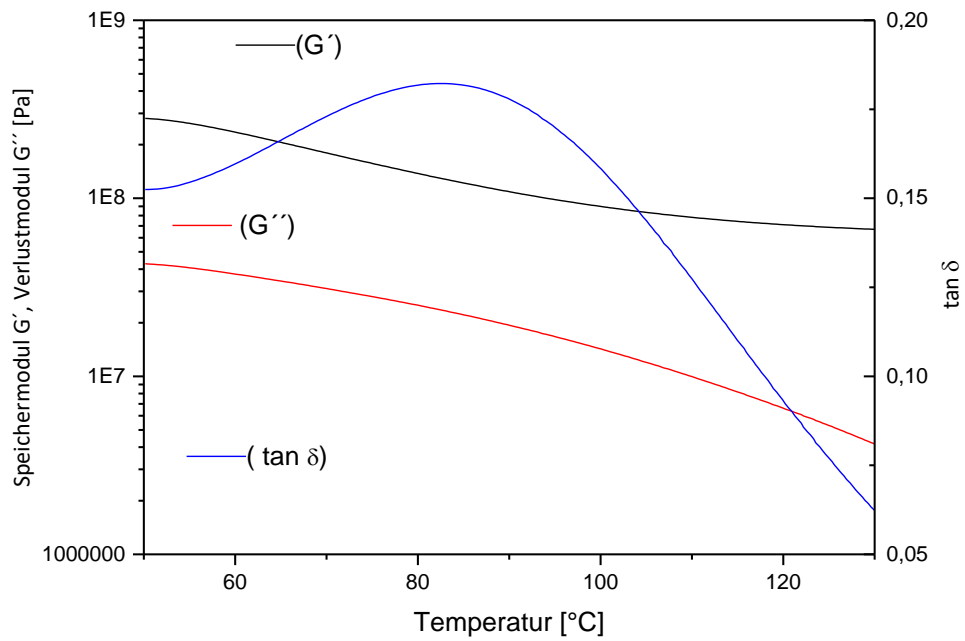


Abbildung 75: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,3 %, Frequenz 10 Hz

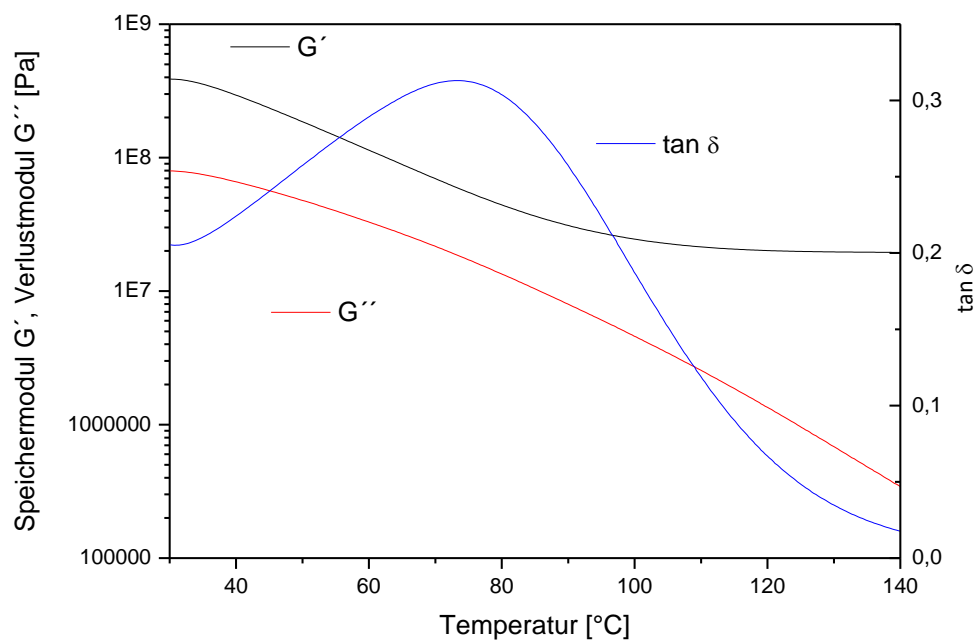


Abbildung 76: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 75IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz

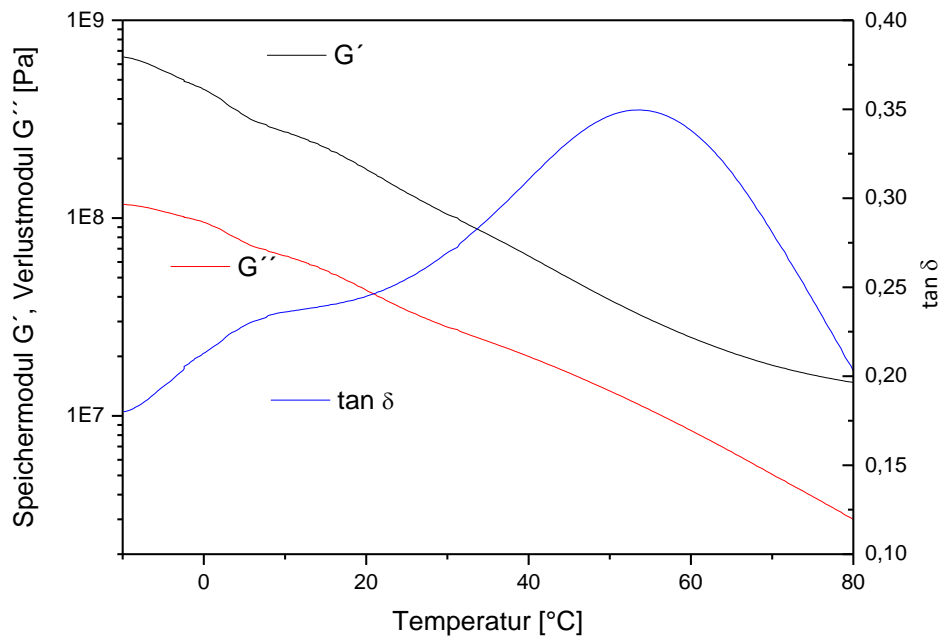


Abbildung 77: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz

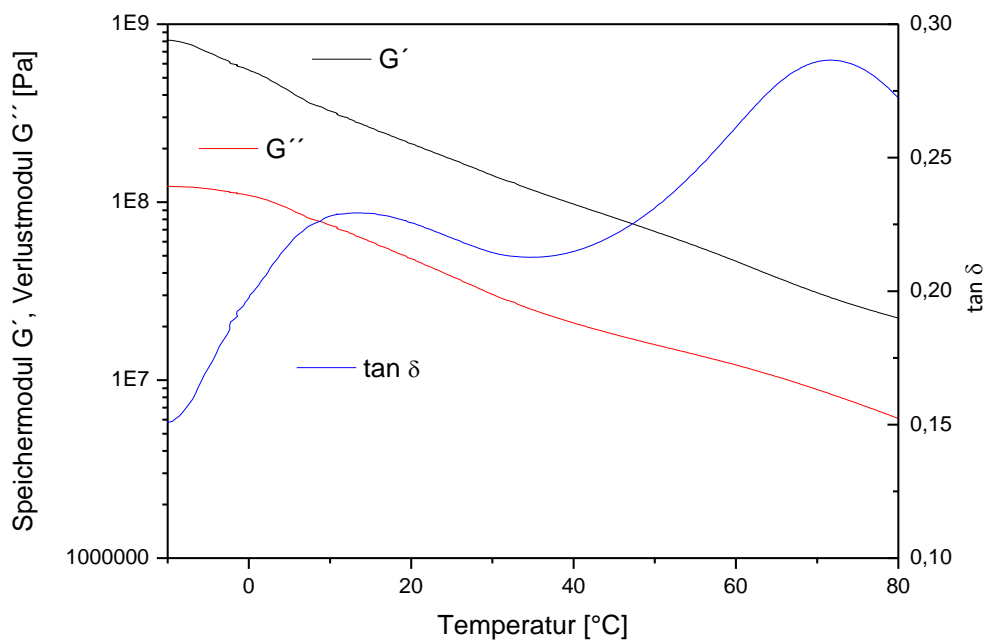


Abbildung 78: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz

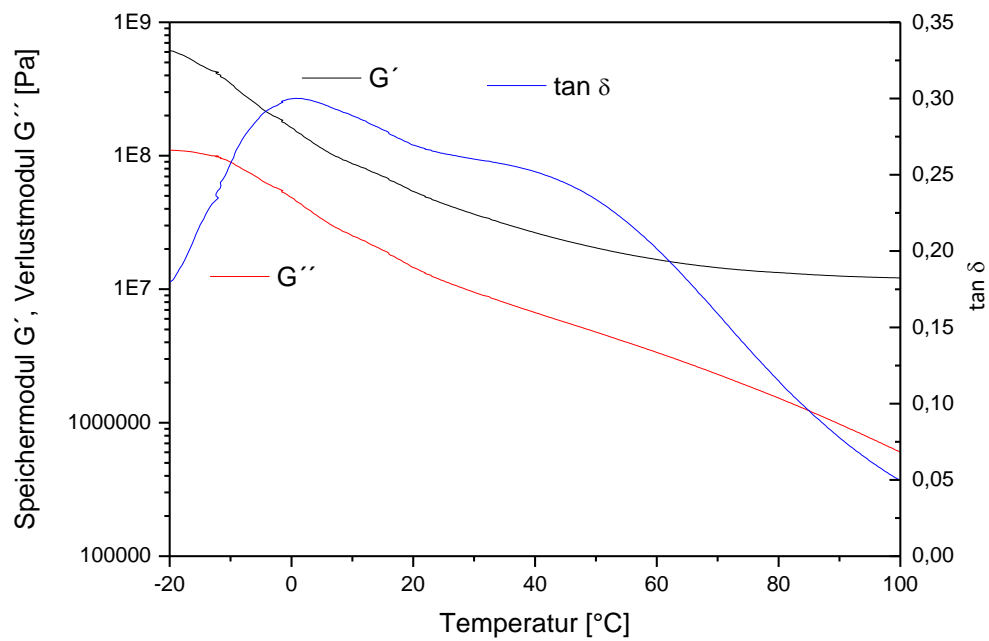


Abbildung 79: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz

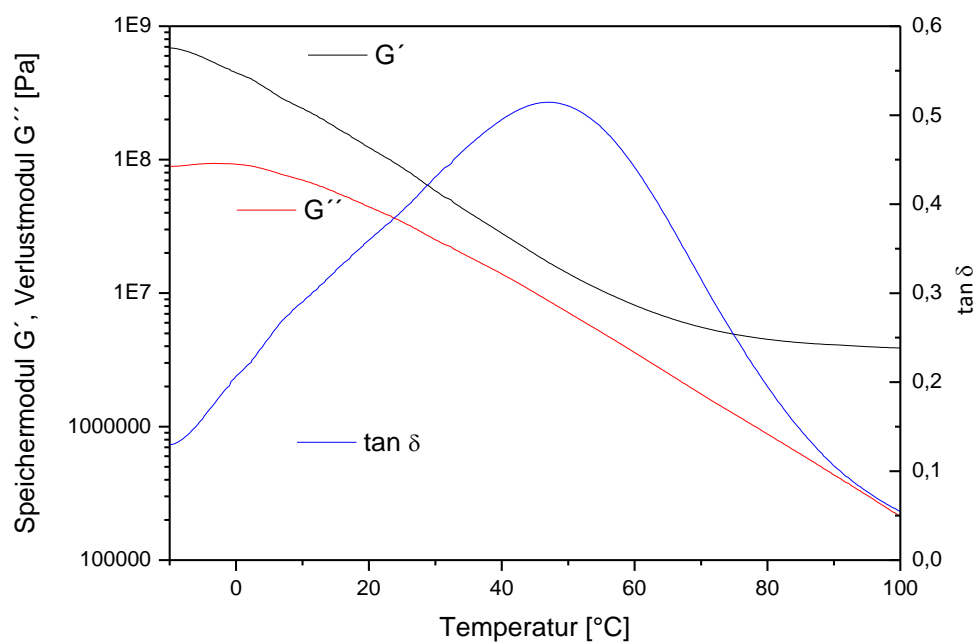


Abbildung 80: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD 40MMA Heizrate 3 K; Strain 0,1 %, Frequenz 10 Hz

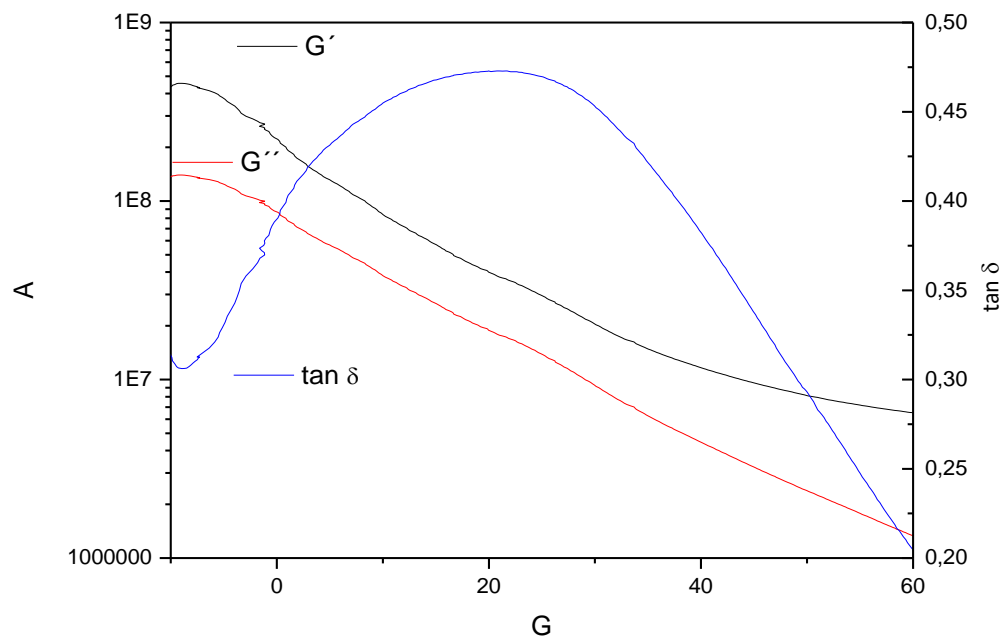


Abbildung 81: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 50IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,2 %, Frequenz 10 Hz

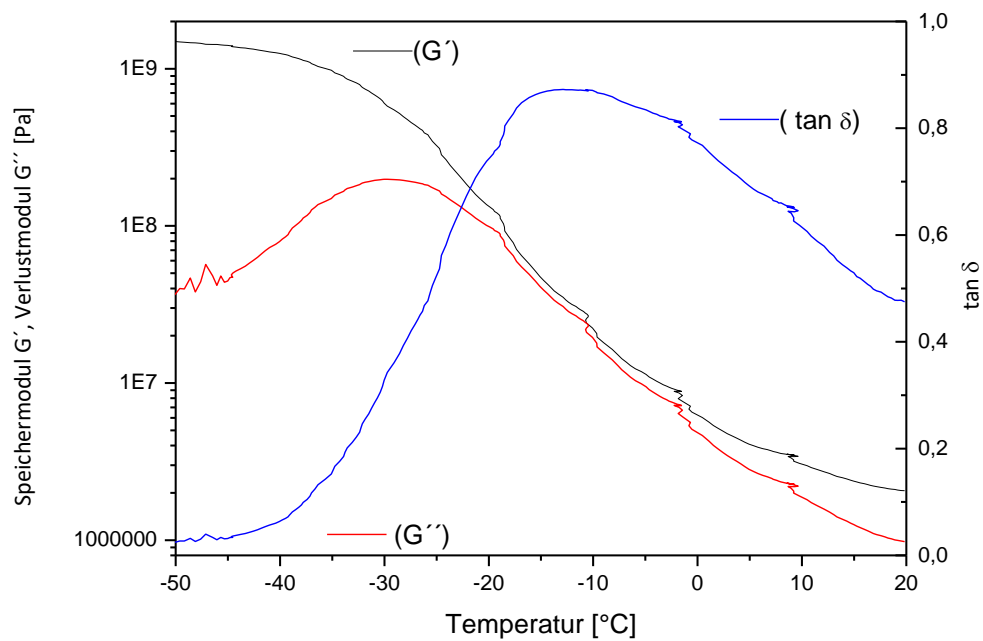


Abbildung 82: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DEI Heizrate 3 K; Strain 0,5 %, Frequenz 10 Hz

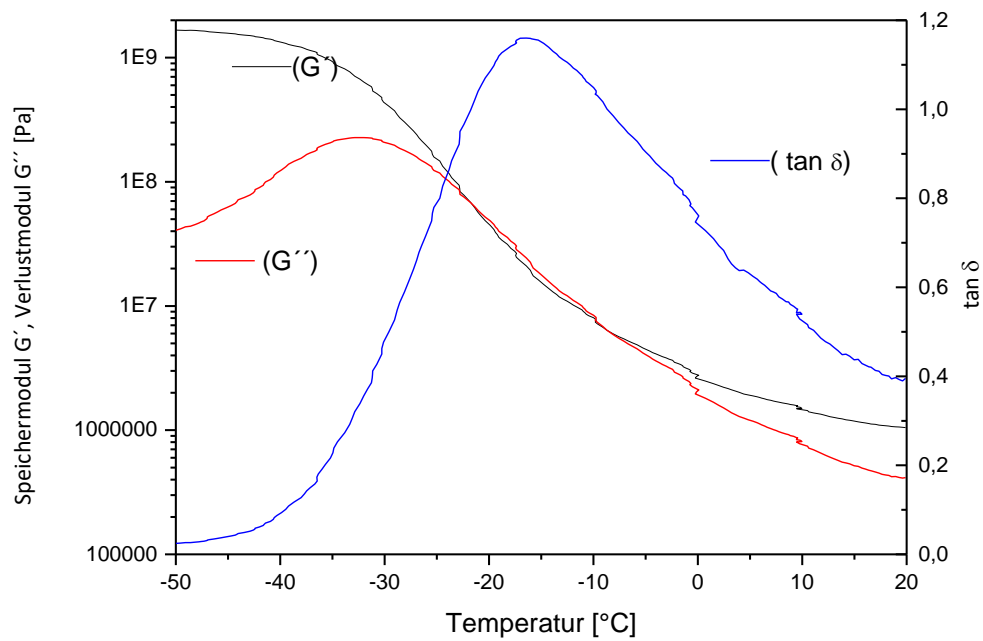


Abbildung 83: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DiPI Heizrate 3 K; Strain 0,15 %, Frequenz 10 Hz

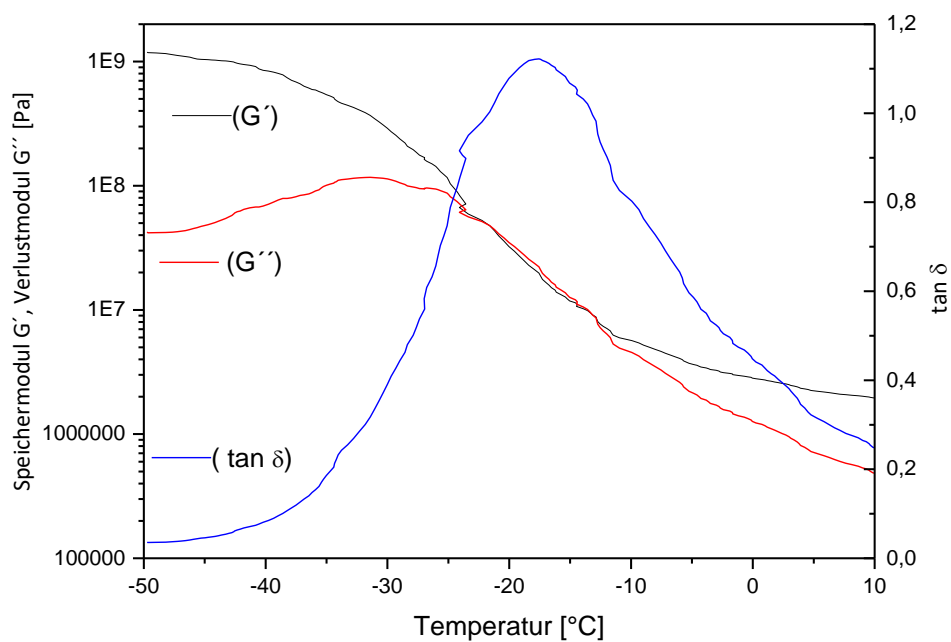


Abbildung 84: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD DBI Heizrate 3 K; Strain 0,25 % Frequenz 10 Hz

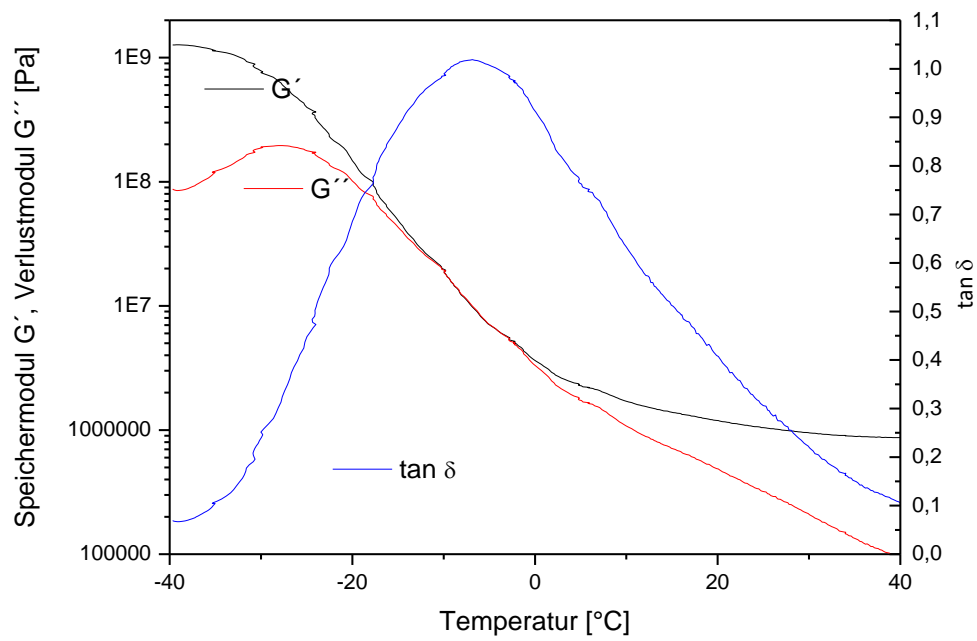


Abbildung 85: Darstellung des Speichermoduls, Verlustmoduls und $\tan \delta$ im 2. Aufheizvorgang des UP-Harzes 25IAPD 16,5MMA Heizrate 3 K; Strain 0,1 % Frequenz 10 Hz